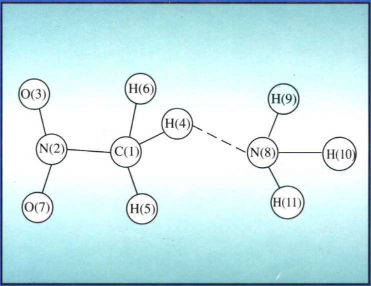
21世纪科学版化学专著系列

高能体系中的分子间相互作用

肖鹤鸣　居学海　著



科学出版社

21st Century SP's Series in Chemistry

Intermolecular Interactions in Energetic Systems

by Xiao Heming Ju Xuehai

ISBN 7-03-012179-1

9 787030 121790 >

ISBN 7-03-012179-1

定 价：50.00 元

21世纪科学版化学专著系列

高能体系中的分子间相互作用

肖鹤鸣　居学海　著

科学出版社
北　京

内 容 简 介

本书是作者近六年来部分研究工作的总结，概述高能多聚体、混合体和晶体中的分子间相互作用和结构-性能关系。全书共分八章：第一章简述超分子化学和分子间相互作用的概念、本质、研究方法和目的；第二至六章依次讨论四大类（硝基、硝胺、硝酸酯和叠氮类）体系以及其他高能体系中的分子间相互作用，多为气相下高精度计算结果，含结构、IR谱和热力学性质的讨论，并发现最稳定二聚体与分子型晶体的结构相似性；第七章描述典型高能晶体及其吸附体系中的分子间相互作用，与实验晶格能、吸附热等相一致；第八章预估典型高能化合物与系列高聚物之间的近似相互作用，为高聚物黏结炸药（PBX）或其他复合高能材料的配方设计开辟新的途径。

本书可供四大基础化学、高分子物理与化学、炸药化学、理论和计算化学专业以及材料学专业的高校师生和科技工作者参考阅读。

图书在版编目（CIP）数据

高能体系中的分子间相互作用/肖鹤鸣，居学海著．—北京：科学出版社，2004

（21世纪科学版化学专著系列）

ISBN 7-03-012179-1

Ⅰ．高… Ⅱ．①肖… ②居… Ⅲ．高能-体系-分子作用-研究 Ⅳ．O631

中国版本图书馆CIP数据核字（2003）第086492号

责任编辑：黄　海/责任校对：朱光光

责任印制：钱玉芬/封面设计：陈　敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行　各地新华书店经销

*

2004年1月第　一　版　　开本：B5(720×1000)

2004年1月第一次印刷　　印张：20 1/4

印数：1—2 000　　字数：390 000

定价： 50.00 元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈新欣〉）

前　言

1992年2月，我国理论化学奠基人唐敖庆教授在《硝基化合物的分子轨道理论》一书序的结尾写到："我希望在国内除进行'基础量子化学'研究外，更多的同志应结合各自的专业从事'应用量子化学'研究。希望有更多富有特色的著作和教材问世，百花齐放，满园春色，繁荣祖国的科技和教育事业，为'四化'建设服务。"十年之后，再读唐老师这段文字，备感亲切。

过去的十余年，我们研究的内容虽较宽、较广，涉及小分子激发态、卤素与卤代物的置换反应和应用、有机分子在沸石中的吸附、扩散和催化，以及功能染料的结构和性能等，但始终结合含（高）能材料（energetic materials）专业搞应用量子化学研究，亦即重点从事高能材料量子化学（俗称"量子炸药化学"）研究。并且，继《硝基化合物的分子轨道理论》之后，又先后出版了《金属叠氮化物的能带和电子结构-感度和导电性》、《四唑化学的现代理论》，以及与本书同时出版的《高能化合物的结构和性质》。这些著作和教学用书，均为科研工作的总结，内容各具特色。

本书的特色是什么？过去的六年中，我们一方面密切关注高能化合物研究热点如HEDM（高能量密度材料）和IHE（钝感高能炸药），并积极从事相关研究；另一方面，我们运用量子化学和计算化学方法，首次系统地计算研究了多系列各类型高能多聚体、混合体和晶体中的分子间相互作用，探讨了高能超分子体系的结构-性能关系。简言之，我们一方面继续研究高能化合物分子和化学键，另一方面则率先开辟高能超分子和分子间弱相互作用的研究。当我们的后一方面工作成果在我国和美、英、德等国专业期刊相继发表，相关PBX（高聚物黏接炸药）分子水平研究即将结题，且作为该项研究总结的本书即将问世时，国际上对含（高）能材料超分子的研究似乎才刚刚启动。

因而，我们希望通过本书进一步拓宽"量子炸药化学"研究领域，丰富其研究内容；促进学科交叉发展，使含（高）能材料学科赶上新世纪重视超分子研究的大趋势。此外，因实际使用的都是混合炸药，其物理、化学和爆炸性质均与聚集态和分子间相互作用有关。故希望通过本书为新型品优复合高能材料（以PBX为例）的配方设计奠定理论基础，提供理论方法指导，进而开辟一条新的途径。但愿抛砖引玉，果真能对繁荣科技教育事业有所裨益。

目　录

第一章　超分子化学和分子间相互作用

化学是研究物质的结构、性质及其相互转化的科学。由于通常认为分子是能保持物质结构、性质的最小单元，故传统上把化学称为分子化学。分子靠化学键构成，分子化学重在研究化学键及其本质。然而科学的发展使人们认识到，所谓分子簇或分子群体(molecular cluster)即超分子体系(supermolecular system)，也能具有独立的结构和性质，于是超分子化学这门新学科应运而生。超分子由分子间相互作用(非化学键或次化学键)结合而成。超分子化学的任务是揭示分子间相互作用的强弱和本质，进而达到对超分子体系的结构、性能加以表征和控制的目的。

本章将简述超分子化学的进展、分子间相互作用的本质及其研究方法，为后续各章概述高能体系中的分子间相互作用澄清概念、奠定基础。

1.1　超分子化学

1978 年 J. M. Lehn 首次提出超分子化学的概念。Lehn 在获诺贝尔奖时的演讲中对其作为一门学科的概念做了最系统的阐述[1]。超分子化学是研究多个分子通过分子间相互作用而形成的功能体系的科学，是处于近代化学、材料科学和生命科学交汇点的前沿学科。它淡化了有机化学、无机化学、生物化学和材料科学之间的界限，着重研究具有特定结构和功能的超分子体系，成为新世纪化学学科的重要研究分支。它的发展与环化学(冠醚、环糊精、C60 等)、分子自组装(分子膜、胶束、蛋白质折叠、DNA 双螺旋等)、分子器件和新颖功能材料的研究息息相关。1987 年的诺贝尔化学奖授予在超分子化学研究中取得突出成就的美国 C. J. Pedersen、D. J. Cram 教授和法国 J. M. Lehn 教授，标志着超分子化学的发展进入一个崭新的阶段。从 20 世纪 80 年代至今，超分子化学获得蓬勃的发展。1992 年底由美国 J. L. Atwood 和 G. W. Gokel 主编的“Supermolecular Chemistry”创刊；1986～2000 年“Chemical Review”三次把“分子间非共价键作用”作为其主题；1996 年由 J. M. Lehn 任总编，J. L. Atwood、J. E. D. Davies、D. D. MacNicol 和 F. Vögtle任主编，由世界各国超分子化学家共同编著的十一卷本巨著“Comprehensive Supermolecular Chemistry”[2]出版发行。所有这些均表明，超分子化学已在化学领域中显示越来越重要的地位和作用。如果说 20 世纪是分子化学和共价键时代，那么 21 世纪必将是分子化学与超分子化学并重、研究共价键和研究分子间相互作用彼此渗透、协同发展的新时代。

作为与超分子化学密切相关的学科之一,材料化学主要研究材料的组成、结构、性质和功能及其相互关系。按其性能划分时,其中有一类材料在外界因素引发下发生爆燃反应,并瞬时产生大量光、热、冲击波,通常称其为含能材料,亦即本书所谓高能材料(energetic materials)。无论是由单个组分(所谓单体炸药)还是多个组分(所谓混合炸药)构成的高能材料,虽然分子的组成和结构对其性能起决定作用,但各组分多聚体中或混合组分之间的分子间相互作用,对它们的聚集状态、(液体)黏度、(固体)堆积方式和密度以及材料的多种性能也产生重要影响。因此,广义地讲,高能材料也属于超分子化学研究的范畴。

超分子体系是由分子间相互作用力结合起来的。分子间相互作用力之于超分子体系的重要性,正如化学键之于分子的重要性一样。可以说,只有深入研究分子间相互作用力的特征,才能从本质上认识超分子体系的结构和性能,进而对现有的超分子体系进行改性,并为设计新颖的具有特殊功能的超分子创造条件。

1.2　分子间相互作用的本质和作用能分割

现代物理学的研究表明物质间有强相互作用、弱相互作用、电磁作用和引力作用。电磁作用在化学中最为重要,共价键(形成分子)和分子间的非共价键(形成超分子)均属电磁作用,前者在化学中又常称为强作用,后者则称为物理作用、弱作用或 van der Waals(vdW)作用[3]。由于分子间相互作用在物理、化学和生物等学科领域均起重要作用[3~7],故对它的研究很早就受到重视。约在 1783 年,Boscovich 提出分子间有引力和排斥力的概念,后来 Clausius、Maxwell 和 van der Waals 等人在分子间相互作用的早期研究中均做出过重要贡献[4]。

共价键的形成来源于部分占有轨道间的重叠或电子给予体的 HOMO 与电子接受体的 LUMO 间的重叠。但在超分子体系中子体系的成键轨道已被电子占据,所有的反键轨道均未被占据,且成键与反键轨道的能隙很大,完全占据轨道间的相互作用应导致不稳定;那么,超分子的结合能来自哪里? 分子间相互作用力来源于静电、诱导、色散和交换等作用,它是除共价键、离子键和金属键之外的基团间或分子间相互作用的总称[3~6]。

1.2.1　长程分子间相互作用的 Rayleigh-Schrodinger(RS)微扰理论

在分子间仅存在长程作用时,分子间的电子交换作用可予以忽略,即在忽略 Pauli 原理的前提下,可将分子间相互作用的 Hamilton 算符视为超分子体系的 Hamilton 算符($\hat{H}$)与子分子体系的 Hamilton 算符之差[8]:

$$\hat{H}^{\text{inter}} = \hat{H} - \hat{H}^1 - \hat{H}^2 \tag{1.1}$$

式中:$\hat{H}^1$ 和 $\hat{H}^2$ 分别为子分子 1 和子分子 2 的 Hamilton 算符。$\hat{H}^{\text{inter}}$的具体表达

式为

$$\hat{H}^{\text{inter}} = \sum_{K1}\sum_{L2}\frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{K1}\sum_{j2}\frac{Z_K}{r_{Kj}} - \sum_{i1}\sum_{L2}\frac{Z_L}{r_{Li}} + \sum_{i1}\sum_{j2}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1.2}$$

式中：K 和 L 为原子核，相应的电荷为 Z_K 和 Z_L。若分子 1 和分子 2 的基态波函数分别为 ψ_0^1 和 ψ_0^2，相应本征值为 ε_0^1 和 ε_0^2；激发态波函数分别为 ψ_a^1 和 ψ_b^2，相应本征值为 ε_a^1 和 ε_b^2；则由 RS 微扰理论，把 $\hat{H}^{\text{inter}}$ 作用于体系基态波函数 $\psi_0^1\psi_0^2$，并忽略二阶以上的高阶项，于是可得分子间的长程相互作用能为

$$\begin{aligned}
\Delta E^{\text{RS}} &= \langle\psi_0^1\psi_0^2|\hat{H}^{\text{inter}}|\psi_0^1\psi_0^2\rangle && \text{(Electrostatic term)}\\
&- \sum|\langle\psi_0^1\psi_0^2|\hat{H}^{\text{inter}}|\psi_a^1\psi_0^2\rangle|^2/(\varepsilon_a^1-\varepsilon_0^1) && \text{(Polarization of 1 by 2)}\\
&- \sum|\langle\psi_0^1\psi_0^2|\hat{H}^{\text{inter}}|\psi_0^1\psi_b^2\rangle|^2/(\varepsilon_b^2-\varepsilon_0^2) && \text{(Polarization of 2 by 1)}\\
&- \sum\sum|\langle\psi_0^1\psi_0^2|\hat{H}^{\text{inter}}|\psi_a^1\psi_b^2\rangle|^2/(\varepsilon_a^1+\varepsilon_b^2-\varepsilon_0^1-\varepsilon_0^2) && \text{(Dispersion term)}
\end{aligned} \tag{1.3}$$

该式只适用于长程分子间相互作用能的计算，因为体系的总波函数对于分子 1 和分子 2 之间的电子交换项不是反对称的。

1.2.2　一般情形下分子间相互作用的微扰理论

分子间相互作用的微扰理论方法的基础是用 *ab initio* 法求得的单体分子的电荷和极化率来拟合精确的分子间势能函数。虽然复杂的势函数可更精确地描述分子间相互作用，但对大体系则受计算资源的限制。各种微扰理论方法的差别在于其势函数的简化程度。构造势函数的第一步为由分子的电荷分布建立所谓多极矩展开式。$\hat{H}^{\text{inter}}$ 算符中的电子项可表示为[8]

$$\hat{V}^{ee} = \sum_{i1}\sum_{j2}\frac{1}{r_{ij}}\sum_{i1}\sum_{j2}\frac{1}{|r_i - r_j + R|} \tag{1.4}$$

式中：R 为分子 1 与分子 2 质心的间距；r_{ij} 为 i 电子与 j 电子的间距；r_i 为 i 电子与分子 1 质心的间距。假定 r_i 和 r_j 比 R 小得多，则 $\hat{V}^{ee}$ 按多极矩展开为

$$\hat{V}^{ee} = \frac{1}{R} + \sum_i r_{i\alpha}\nabla_\alpha\left(\frac{1}{R}\right) - \sum_j r_{j\alpha}\nabla_\alpha\left(\frac{1}{R}\right) + \cdots \tag{1.5}$$

式中：∇_α 为分子多极矩。在此基础上再假定体系的总波函数为分子 1 和分子 2 基态波函数的乘积 $\psi_0^1\psi_0^2$，则仅由单个分子的性质以及描述分子间距和方向的函数即可求得分子间相互作用能。

1.2.3　分子间相互作用能的分割

分子间相互作用能通常分割为 4 部分[8]：

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ele}} + E_{\text{ind}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} \tag{1.6}$$

式中：E_{ele}为静电能；E_{ind}为诱导能；E_{rep}为交换-排斥能；E_{disp}为色散能。它们分别表示为[8~10]

$$E_{ele} = \int V_A(r_2)\gamma_B(r_2, R_\beta)dr_2 \tag{1.7}$$

式中：$V_A(r_2)$为 A 分子的静电势$\int \gamma_A(r_1, R_\alpha)/|r_1 - r_2|dr_1$；$\gamma_A$为密度矩阵元。

$$E_{ind} = -(1/2)(F_A^0\mu_B + F_A^0\mu_A) \tag{1.8}$$

式中：F_A^0是分子 A 的固有电场；μ_B是F_A^0作用在 B 分子上所产生的诱导偶极。

$$E_{rep} = \sum_{mn}^{atoms}\alpha_{mn}\Theta_{mn} + \beta_{mn}\Theta_{mn}^2 + \gamma_{mn}\Theta_{mn}^3 \tag{1.9}$$

或

$$E_{rep} = \sum_{ij}^{atoms}f_{ij}e^{-g_{ij}} + \left(\frac{h_{ij}}{r_{ij}}\right)^n \tag{1.10}$$

式(1.9)中：Θ_{mn}包含重叠积分 S，与 $S^2(1+S^2)$有关；α_{mn}、β_{mn}和γ_{mn}是由二聚体计算拟合出的原子参数。式(1.10)为交换-排斥能的原子-原子势表达式。

$$E_{disp} = \frac{1}{4}\frac{\bar{E}_1\bar{E}_2}{\bar{E}_1 + \bar{E}_2}\sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^{3}T_{\alpha\beta}T_{\gamma\delta}\alpha_{\alpha\gamma}\alpha_{\beta\delta} \tag{1.11}$$

式中：$\bar{E}_1$，$\bar{E}_2$分别为分子 1 激发能($\varepsilon_a^1 - \varepsilon_0^1$)和分子 2 激发能($\varepsilon_b^2 - \varepsilon_0^2$)；$T$ 为偶极-偶极传播子(propagator)；α 为偶极矩极化率。

1.3 分子间相互作用的研究方法

分子间范德华作用通常在几十 kJ·mol^{-1}以下，比共价键弱得多。这种弱作用的研究十分困难，对实验手段和理论方法都提出了严峻的挑战。实验上，由于拉曼光谱(Raman spectroscopy)、微波和红外谱(microwave and infrared spectroscopy)、质量脉冲电离光谱(mass-analyzed pulsed field threshold ionization spectroscopy)、零点动能谱(zero kinetic energy, ZEKE)、分子束电共振(molecular beam electric resonance)、傅里叶变换微波谱(Fourier transform microwave spectroscopy)等技术的发展[11~26]，人们对范德华分子结构获得了越来越多的信息。大量的实验数据为人们利用理论武器探讨范德华分子性质提供了可靠依据。由于本书通过理论计算研究高能体系中的分子间相互作用，故这里仅将后续用到的主要理论方法予以介绍。

量子化学对分子和化学键的处理已较为成熟[27~53]。但对于超分子(或范德华分子)体系中的分子间弱相互作用，它是否亦能有所作为？几十年来，人们在应用量子化学理论方法计算分子间相互作用方面完成了大量研究工作[54~97]，在精确计算和应用分子间相互作用能等方面均取得重大突破。分子间的弱作用最早从

研究氢键开始，Scheiner 较详细地归纳了 1990 年以前关于氢键的从头计算理论研究工作[98]。随后在 Møller-Plesset 微扰理论的基础上，结合基函数的改进和基组叠加误差(BSSE)完全均衡校正的从头计算，能从理论上精确地再现小分子体系氢键的结构及其结合能。如对水分子二聚体，较高级别理论计算给出其结合能为 $(19.6 \pm 1.5) kJ \cdot mol^{-1}$[67]，与实测值 (22.6 ± 2.9)[99] 和 (22.6 ± 0.8)[100] $kJ \cdot mol^{-1}$ 相差较小。目前，依靠计算机技术的迅速发展，用量子化学方法已可较好地研究小体系和中等体系的分子间相互作用[89, 96]。

1.3.1　计算分子间相互作用能的变分法和微扰法

分子间相互作用能(ΔE)表征分子间相互作用的强度。从理论上精确计算 ΔE 是超分子化学和分子间相互作用研究中最重要的课题。目前主要有两种量子化学理论方法用于计算 ΔE，一种是超分子变分方法，另一种是微扰方法。超分子变分法定义 ΔE 为(超)体系的总能量减去(子)孤立体系的总能量之和，即

$$\Delta E = E_s - \sum_i E_i \tag{1.12}$$

式中：ΔE 为相互作用能；E_s 为体系的能量；E_i 为子体系 i 的能量。而微扰法定义 ΔE 为静电、诱导、色散和交换作用能之和，两种方法各有优缺点。变分法的优点是简捷明了，适用于很多标准量子化学计算代码，并且输出的波函数使我们能更深入地了解(超)体系的物理、化学性质，其缺点是计算得到的 ΔE 存在基组叠加误差(basis set superposition error, BSSE)。而微扰法(如其中 symmetry-adapted perturbation theory, SAPT 法)直接计算相互作用能为 $\Delta E_{(i,j)}$，(i, j) 分别表示对分子间相互作用势的微扰阶数和对分子内相关势的微扰阶数之和[67]，故不存在基组叠加误差。而且由于微扰法计算仅限于分子间作用能部分，故对计算机要求低于变分法，因而能使用较大基组。目前，在研究分子间相互作用中，普遍使用变分法，微扰法仅用于非常高精度的计算。

对于超分子变分法计算，相互作用能为 SCF 相互作用能(ΔE_{SCF})和相关相互作用能(ΔE_{COR})之和[76]，即

$$\Delta E = \Delta E_{SCF} + \Delta E_{COR} \tag{1.13}$$

根据体系大小不同，ΔE_{COR}的计算方案很多。对于小体系，可用高水平量子化学方法求得；对于中等体系，可用中等水平的量子化学计算得到。若相关相互作用能通过 MPn(Møller-Plesset)微扰法[101]计算，则

$$\Delta E_{COR} = \Delta E(\mathrm{MP}n) - \Delta E(\mathrm{HF}) \tag{1.14}$$

对于较大体系，ΔE_{COR}可由原子-原子势经验方法所得色散能(ΔE_D)加以近似估算[102]：

$$\Delta E_D = -\sum_i^A \sum_j^B C_{ij} R_{ij}^{-6} \tag{1.15}$$

式中：R_{ij}为A分子中 i 原子与B分子中 j 原子的间距；C_{ij}系数为C_{ii}和C_{jj}的几何平均。C、H、N、O、F 和 Cl 原子的 C_{ii} 分别为 2.2542×10^{-3}、1.038×10^{-4}、1.5105×10^{-3}、8.821×10^{-4}、5.114×10^{-4}和 7.0335×10^{-3} $kJ\cdot mol^{-1}\cdot nm^6$[103]。

若采用包含电子相关的密度泛函理论(DFT)方法作超分子变分法计算，则 Hamilton 算符中已包含相关相互作用，故相互作用能即为超分子体系的总能量与孤立体系的总能量之差。

1.3.2 大小一致性和基组一致性

应用变分法计算分子间相互作用能时，要求计算体系和子体系的能量满足大小一致性(size consistency)和基组一致性(basis set consistency)条件。大小一致性是指由相距无穷远(无相互作用)的子体系所组成的(超)体系的总能量等于孤立子体系(如分子)的总能量之和。在分子间相互作用计算中，大小一致性是很好解决的，这就是要避免使用水平不一的计算方法。在常用量子化学计算方法中，Møller-Plesset MPn ($n=2\sim6$)、二次组态相互作用 QCI、偶合簇 CC、Bruckner 轨道 BD 以及完全组态相互作用 FCI 等方法均满足大小一致性条件，而非 FCI 的简单 CI 和参考态 MRCI 等方法不满足大小一致性条件[3, 83]。

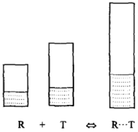


图 1.1 基组叠加误差示意图
(长方形表示基组大小，
点线部分表示占据空间)

对(超)体系和子体系采用相同的标准基组进行计算，似乎不存在基组不一致问题。但在有限基组下，由于体系由组成它的两个子体系的基组重叠所形成的更大基组所描述(图 1.1)，故不可避免地影响体系的总能量。这种由于体系和子体系基组不等所引起的体系总能量的变化称为基组叠加误差(BSSE)[54]。由于实际计算所选用的基函数均为有限基集合，不是一个完备集，故基组叠加误差一定存在。BSSE 的存在将夸大相互作用能 ΔE 的数值，并达到影响计算结果可靠性的程度，故不可忽略。许多体系的研究表明，经过 BSSE 校正的相互作用能 ΔE 以实验值为下界，不经 BSSE 校正的 ΔE 则不存在此下界。目前行之有效的 BSSE 校正方法为 20 世纪 70 年代初 Boys 和 Bernardi 提出的均衡校正法(counterpoise procedure, CP)[55]。对于二聚体 AB，其 CP 方法校正后的相互作用能 ΔE_c 为

$$\Delta E_c = E_{A^{\cdot}B^{\cdot}} - E_A - E_B + BSSE$$

$$= E_{A^*B^*} - E_A - E_B + E_{A^*} + E_{B^*} - E_{A^*(A^*B^*)} - E_{B^*(A^*B^*)} \quad (1.16)$$

式中:A^*B^*为二聚体的优化构型;$E_{A^*B^*}$为二聚体 A^*B^* 的能量;E_A 为单体 A 的能量;E_{A^*}为子体系 A^* 取二聚体构型时的单点能;$E_{A^*(A^*B^*)}$则为选用二聚体 A^*B^* 的所有基集时 E_{A^*}的单点能;子体系 B 的各种能量含义与 A 相同。20 世纪 80 年代初,Mayor 提出了一种化学 Hamiltonian 方法 (CHA)用于校正基组叠加误差[57]。与 CP 方法相比,CHA 方法较简便,但是否适用于相关相互作用能的 BSSE 校正,尚需进一步考察和完善。

1.4　高能超分子体系的结构和性能

黑火药是我国古代四大发明之一,属于最早的混合炸药,它的发明对人类文明、军事技术和社会进步都产生过深远的影响。从 18 世纪起,现代炸药合成渐次发展,至今已合成出诸如 α-三硝基甲苯(α-TNT)、2,4,6-三硝基苯甲硝胺(Tetryl)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)、1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环已烷(RDX)、1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)、1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和八硝基立方烷(ONC)等各类型众多的单体炸药。但由于弹丸、战斗部的种类不同,对炸药的性能提出了不同的要求,而单体炸药不能同时满足这些要求,于是便出现了适应弹药多种要求的混合炸药。事实上目前世界各国使用的炸药绝大部分都是混合炸药。单体炸药作为特殊的有机或无机化合物,研究其分子间相互作用对认识其凝聚态性质具有重要意义。对于混合炸药,因在熔铸炸药、高聚合物黏结炸药、分子间炸药等的研制中,界面分子间相互作用对其力学、感度和成型等性能影响均较大,故通常认为对分子间相互作用研究应予重视[104~106]。显然,混合炸药中界面分子间相互作用越强,结合力越大,组分间便能更好润湿和包覆,从而提高混合体系的力学、感度和成型性能。

尽管分子间相互作用研究在物理、化学和生物等学科领域早已广泛开展并取得重要进展,然而迄今为止,除我们近年来陆续发表的工作外[107~136],尚未见有其他的用量子化学方法研究高能多聚和混合体系的报道。我们首次应用量子化学理论方法较系统地研究了硝基、硝胺、硝酸酯、叠氮类等高能分子的多聚和混合体系中的分子间相互作用;还研究了高能晶体及其吸附体系、高聚物黏结炸药中的分子间相互作用;探讨了超分子体系的结构-性能关系。所得结果和结论令人信服地证明,运用当代量子化学和计算化学方法研究分子间相互作用和结构-性能关系,不仅可为混合炸药配方设计奠定理论基础,提供丰富信息,而且将对含(高)能材料学科发展起到重要推进作用,因而具有重要理论和实际意义。

参　考　文　献

[1] Lehn J M. Supramolecular chemistryscope and perspectives. molecules, supermolecules, and molecular de-

vices, (Nobel Lecture, 8.12.1987). Angew Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27:89～112

[2] Lehn L M, Atwood J L, Davies L E D, MacNicol D D, Vögtle F. Comprehensive supermolecular chemistry. Vol. 1～11, Pergamon, 1996

[3] Hobza P, Zahradnik R. Intermolecular interactions between medium-sized systems: Non-empirical and empirical calculation of interaction energies. Chem. Rev., 1988, 88: 871～897

[4] Kaplan I G. Theory of molecular interactions. Amsterdam: Elsevier, 1986

[5] Hatajczak H, Orville-Thomas W J (Eds.). Molecular interactions. Vol. 1～2, Pitman Press, 1980

[6] Jeffrey G A. An introduction to hydrogen bonding. Oxford: Oxford University Press, 1997

[7] Burley S K, Petsko G A. Aromatic-aromatic intermolecular: A mechanism of protein structure stability. Science, 1985, 229: 23～28

[8] Engkvist O, Åstrand P O, Karlström G. Accurate intermolecular potentials obtained from molecular wave functions: bridging the gap between quantum chemistry and molecular simulations. Chem. Rev., 2000, 100: 4087～4108

[9] Brdarski S, Karlström G. Modeling of the exchange repulsion energy. J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 8182～8192

[10] Kim K S, Tarakeshwar P, Lee J Y. Molecular clusters of π-systems: theoretical studies of structure, spectra, and origin of interaction energies. Chem. Rev., 2000, 100: 4145～4186

[11] Dyke T R, Howard B J, Klemperer W. Radio frequency and microwave spectrum of the hydrogen fluoride dimer: A nonrigid molecule. J. Chem. Phys., 1972, 56: 2442～2454

[12] Ewing G E. The spectroscopy of van der Waals molecules. Can. J. Phys., 1976, 54: 487～504

[13] Campbell E J, Buxton L W, Balle T J, Flygare W H. The theory of pulsed Fourier transform microwave spectroscopy carried out in a Fabry-Cavity: Static gas. J. Chem. Phys., 1981, 74: 813～828

[14] Pichard D G, Nandi R N, Muenter J S. Vibrational-rotation spectrum of the carbon dioxide-acetylene van der Waals complex in the 3 μ region. J. Chem. Phys., 1988, 89: 1245～1250

[15] Börnsen K O, Lin S H, Selzle H L, Schlag E W. Spectra of isotopically mixed benzene trimers. J. Chem. Phys., 1989, 90: 1299～1306

[16] Venturo V A, Felker P M. Intermolecular Raman bands in the ground state of benzene dimer. J. Chem. Phys., 1993, 99: 748～751

[17] Carrington A, Leach C A, Marr A L, Shaw A M, Viant M R, Hutson J M, Law M M. Microwave spectroscopy and interaction potential of the long-range He⋯Ar^+ ion. J. Chem. Phys., 1995, 102: 2379～2403

[18] Cong P, Simon J D, She C Y. Intermolecular spectral densities of liquids: A quantitative comparison of time-domain and frequency-domain techniques. J. Chem. Phys., 1996, 104: 962～966

[19] Gerhards M, Schmitt M, Kleinermanns K, Stahl W. The structure of phenol. (H_2O) obtained by microwave spectroscopy. J. Chem. Phys., 1996, 104: 967～971

[20] Xu Y, McKellar A R W. Continuous slit-jet infrared spectrum of the CO—N_2 complex. J. Chem. Phys., 1996, 104: 2488～2496

[21] Haines S R, Dessent C E H, Müller-Dethlefs K. Mass analyzed threshold ionization of phenol. CO: Intermolecular binding energies of a hydrogen-bonded complex. J. Chem. Phys., 1999, 111: 1947～1954

[22] Ngarī M S, Jäger W. Fourier transform microwave rotational spectra of the Ne_2—N_2O and Ar_2—N_2O van der Waals trimers. J. Chem. Phys., 1999, 111: 3919～3928

[23] Buck U, Huisken F. Infrared Spectroscopy of Size-Selected Water and Methanol Clusters. Chem. Rev., 2000, 100: 3861～3862
[24] Neusser H J, Siglow K. High-resolution spectroscopy of neutral and ionic clusters: hydrogen bonding and the external heavy atom effect. Chem. Rev., 2000, 100: 3921～3942
[25] Dessent C E H, Müller-Dethlefs K. Hydrogen-bonding and van der Waals complexes studied by ZEKE and REMPI spectroscopy. Chem. Rev., 2000, 100:3999～4022
[26] Niedner-Schatteburg G, Bondybey V E. FT-ICR Studies of Solvation Effects in Ionic Water Reactions. Spectroscopy. Chem. Rev., 2000, 100:4059～4086
[27] Dewar M J S. 戴树珊，刘有德译. 有机化学分子轨道理论. 北京：科学出版社，1977
[28] Pople J A 等. 江元生译. 分子轨道近似方法理论. 北京：科学出版社，1978
[29] 加特金娜. 朱龙根译. 分子轨道理论基础. 北京：人民教育出版社，1978
[30] 唐敖庆，江元生，鄢国森，戴树珊. 分子轨道图形理论. 北京：科学出版社，1980
[31] 曹阳. 量子化学引论. 北京：人民教育出版社，1980
[32] Hanna M W. 曾 成，王国雄译. 化学量子力学. 南京：江苏科学技术出版社，1980
[33] 王志中，李向东. 半经验分子轨道理论与实践. 北京：科学出版社，1981
[34] Levine I N. 宁世光，佘敬曾，刘尚长译. 量子化学. 北京：人民教育出版社，1981
[35] Johuson C S, Pedersen L G. 肖鹤鸣译. 量子化学和量子物理题解. 北京：人民教育出版社，1981
[36] 唐敖庆，杨忠志，李前树. 量子化学. 北京：科学出版社，1982
[37] Eyring H, Walter J, Kinball G E. 石宝林译. 量子化学. 北京：科学出版社，1983
[38] 刘若庄. 量子化学基础. 北京：科学出版社，1983
[39] 徐光宪，黎乐民. 量子化学(基本原理和从头计算法). 北京：科学出版社，1984
[40] 廖沐真，吴国是，刘洪霖. 量子化学从头计算方法. 北京：清华大学出版社，1984
[41] 张乾二. 多面体分子轨道. 北京：科学出版社，1987
[42] 封继康. 基础量子化学原理. 北京：高等教育出版社，1987
[43] 陈念贻，许志洪，刘洪霖等. 计算化学及其应用. 上海：上海科学技术出版社，1987
[44] 赵成大. 固体量子化学. 北京：高等教育出版社，1993
[45] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京：国防工业出版社，1993
[46] 肖鹤鸣，李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构-感度和导电性. 北京：科学出版社，1996
[47] Szabo A, Ostlund. Modern Quantum Chemistry, Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications INC., Mineola, New York, 1996
[48] 江元生. 结构化学. 北京：高等教育出版社，1997
[49] 肖慎修，王崇愚，陈天朗. 密度泛涵理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用. 北京：科学出版社，1998
[50] 孙家钟，何福城. 定性分子轨道理论. 长春：吉林大学出版社，1999
[51] Jensen F. Introduction to computational chemistry. New York:John Wiley&Son, 1999
[52] 唐敖庆，杨忠志，叶元杰. 大分子体系的量子化学. 长春：吉林大学出版社，2000
[53] 肖鹤鸣，陈兆旭. 四唑化学的现代理论. 北京：科学出版社，2000
[54] Ransil B J. Studies in molecular structure. Ⅳ. Potential curve for the interaction of two Helium atoms in single-configuration LCAO-MO-SCF approximation. J. Chem. Phys., 1961, 34: 2109～2118
[55] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. Mol. Phys., 1970, 19: 553～566

[56] Duquette G, Ellis T H, Scoles G, Watts R O. An intermolecular potential for $(NH_3)_2$. J. Chem. Phys., 1978, 68: 2544～2549

[57] Mayer I. Towards a "chemical" Hamiltonian. Int. J. Quantum Chem., 1983, 23: 341～363

[58] Reed A E, Weinhold F. Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer. J. Chem. Phys., 1983, 78: 4066～4073

[59] Dacre P D. The interaction of a water molecule with an ion at a distance. J. Chem. Phys., 1984, 80: 5677～5683

[60] Böhm H J, Ahlrichs R, Scharf P, Schiffer H. Intermolecular potentials for CH_4, CHF_3, CH_3Cl, CH_2Cl_2, CH_3CN and CO_2. J. Chem. Phys., 1984, 80: 1389～1395

[61] Bachrach S M, Streitwieser A Jr. Electron density superposition errors in ethynyllithium. J. Am. Chem. Soc., 1984, 106: 2283～2287

[62] Sokalski W A, Lowrey A H, Roszak S, Lewchenko V, Blaisdell J, Hariharan P C, Kaufman J. Nonempirical atom-atom potentials for main components of intermolecular interaction energy. J. Comput. Chem., 1986, 7: 693～700

[63] Klopper W, Kutzelnigg W. Møller-Plesset calculations taking care of the correlation cusp. Chem. Phys. Lett., 1986, 134: 17～22

[64] Mayer I, Vibók Á. Intermolecular method without BSSE: The closed-shell case. Chem. Phys. Lett., 1987, 140: 558～564

[65] Magnasco V, Figari G, Costa C. Long-range coefficients for molecular interactions. J. Mol. Struct. (Theochem), 1988, 164: 49～66

[66] Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. Chem. Rev., 1988, 88: 899～926

[67] Szalewicz K, Cole S, Kolos W, Bartlett R J. A theoretical study of the water dimer interaction. J. Chem. Phys., 1988, 89: 3662～3673

[68] Mayer I, Surján P R. Improved intermolecular SCF theory and the BSSE problem. Int. J. Quantum Chem., 1989, 36: 225～240

[69] Greer J C, Ahlrichs R, Hertel I V. Binding energies and structures of NH_3 clusters. Chem. Phys., 1989, 133: 191～197

[70] Hess O, Caffarel M, Huiszoon C, Claverie P. Second-order exchange effects in intermolecular interactions. The water dimer. J. Chem. Phys., 1990, 92: 6049～6060

[71] Rybak S, Jeziorski B, Szalewicz K. Many-body symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular interactions. H_2O and HF dimers. J. Chem. Phys., 1991, 95: 6576～6601

[72] Kutzelnigg W, Klopper W. Wave functions with terms linear in the interelectronic coordinates to take care of the correlation. I. General theory. J. Chem. Phys., 1991, 94: 1985～2001

[73] Yoon B J, John M S. Ab initio potential function of flexible water-water interaction. Chem. Phys. Lett., 1991, 178: 253～258

[74] Kieninger M, Suhai S, Mayer I. The chemical Hamiltonian approach in DFT. Chem. Phys. Lett., 1994, 230: 485～490

[75] Mayer I, Vibók Á, Valiron P. A full-CI investigation into the BSSE problem. Chem. Phys. Lett., 1994, 224: 166～174

[76] Hobza P, Selzle H L, Schlag E W. Structure and properties of benzene-containing molecular cluster. Chem.

Rev., 1994, 94: 1767～1785

[77] Tachikawa M, Suzuki K, Iguchi K, Miyazaki T. Symmetry-adapted perturbation theory of the intranomer correlation effects in intermolecular forces. J. Chem. Phys., 1994, 100: 1995～2009

[78] Moszyński R, Cybulski S M, Chalasiński G. Many-body theory of intermolecular induction interactions. J. Chem. Phys., 1994, 100: 4998～5010

[79] Latajka Z, Bouteiller Y. Application of density functional methods for the study of hydrogen-bonded systems: The hydrogen fluoride dimer. J. Chem. Phys., 1994, 101: 9793～9799

[80] Burcl R, Chałasiński G, Bukowski R, Szczęśniak M M. On the role of bond functions in interaction energy calculations: Ar···HCl, Ar···H_2O, $(HF)_2$. J. Chem. Phys., 1995, 103: 1498～1507

[81] Coitino E L, Pereira A, Ventura O N. High-level ab initio prediction of the structure and infrared spectra of formaldehyde-water radical-cation complexes. J. Chem. Phys., 1995, 102: 2833～2840

[82] Langlet J, Caillet J, Caffarel M. A perturbation study of some hydrogen-bonded dimers. J. Chem. Phys., 1995, 103: 8043～8057

[83] 王一波. 高级量子化学计算法研究 H_2S 和 H_2O 分子间相互作用. 中国科学(B辑), 1995, 25: 673～682

[84] 王一波, 陶福明, 潘毓刚. 氢键的精确从头计算方法及其用于 NH_3, H_2O 和 HF 分子间氢键的研究. 中国科学(B辑), 1995, 25: 1016～1025

[85] Meijer E J, Sprik M. A density-functional study of the intermolecular interactions of benzene. J. Chem. Phys., 1996, 105: 8684～8689

[86] Šponer J, leszczyński J, Hobza P. Nature of nuclei acid-base stacking: nonempirical ab initio and empirical potential characterization of 10 stacked base dimers. Comparison of stacked and H-bonded base pairs. J. Phys. Chem., 1996, 100: 5590～5596

[87] Hobza P. Accurate ab initio calculations on large van der Waals clusters. Annual reports on the progress of chemistry, section C. Phys.Chem., 1997, 93: 257～288

[88] Lotrich V F, Szalewicz K. Symmetry-adapted perturbation theory of three-body nonadditivity of intermolecular interactions energy. J. Chem. Phys., 1997, 106: 9668～9687

[89] Paizs B, Suhai S. Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory. J. Comput. Chem., 1998, 19: 575～584

[90] Moszyński R, Wormer P E S, Heijmen T G A, van der Avoird A. Symmetry-adapted perturbation theory of nonadditive three-body interactions in van der Waals molecules. Ⅱ. Application to the Ar_2—HF interaction. J. Chem. Phys., 1998, 108: 579～589

[91] Tsuzuki S, Uchimaru T, Mikami M, Tanabe K. Intermolecular interaction potential of the carbon dioxide dimer. J. Chem. Phys., 1998, 109: 2169～2175

[92] Ammal S S C, Venuvanalingam P. π-systems as lithium/hydrogen bond acceptors: Some observations. J. Chem. Phys., 1998, 109: 9820～9830

[93] van Mourik T, Dunning T H Jr. A new ab initio potential energy curve for the helium dimer. J. Chem. Phys., 1999, 111: 9248～9258

[94] Hobza P, Šponer J. Structure, energetics, and dynamics of the nucleic acid base pairs: Nonempirical ab initio calculations. Chem. Rev., 1999, 99: 3247～3276

[95] Rowley R L, Pakkanen T. Determination of a methane intermolecular potential model for use in molecular simulations from ab initio calculations. J. Chem. Phys., 1999, 110(7): 3368～3377

[96] Engkvist O, Hobza P, Selzle H L, Schlag E W. Benzene trimer and benzene tetramer: Structures and properties determined by the nonempirical model (NEMO) potential calibrated from the CCSD(T) benzene dimer energies. J. Chem. Phys., 1999, 110: 5758～5762

[97] Wang Y B, Lin Z Y. Supramolecular interactions between fullerenes and porphyrins. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 6072～6073

[98] Scheiner S. Ab initio studies of hydrogen bonding. Maksic Z B ed. Theoretic Models of Chemical Bonding. Berlin: Springer-Verlag, 1991, 173～227

[99] Curtiss L A, Frurip D J, Blander M. Studies of molecular association in water and heavy water vapors by measurement of thermal conductivity. J. Chem. Phys., 1979, 71: 2703～2711

[100] Reimers J R, Watts R O, Klein M L. Intermolecular potential functions and the properties of water. Chem. Phys., 1982, 64: 95～114

[101] Møller C, Plesset M S. Note on an approximation treatment for many electron systems. Phys. Rev., 1934, 46: 618～622

[102] Stewart J J P. Optimization of parameters for semi-empirical methods. I. Method. J. Comput. Chem., 1989, 10: 209～220

[103] Hobza P, Sandorfy C. Non-empirical calculations on all the 29 possible DNA base pairs. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 1302～1307

[104] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药. 北京: 兵器工业出版社, 1995

[105] 孙国祥. 高分子混合炸药. 北京: 国防工业出版社, 1984

[106] 董润安, 肖连阶, 姜德珍. 高聚物黏结 NTO 的研究. 爆炸与冲击. 1995, 15: 116～121

[107] 肖鹤鸣, 李金山, 董海山. 高能体系分子间相互作用研究—含 NNO_2 和 NH_2 混合物. 化学学报, 2000, 58: 297～302

[108] 李金山, 肖鹤鸣. 叠氮化氢二聚体的分子间相互作用. 物理化学学报, 2000, 16: 36～39

[109] Li J S, Xiao H M, Dong H S. A study on the intermolecular interaction of energetic system—mixtures containing-CNO_2 and -NH_2 groups. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25: 26～30

[110] Li J S, Xiao H M, Dong H S. A theoretical study on the intermolecular interaction of energetic system - nitromethane dimer. Chin. J. Chem., 2000, 18: 815～819

[111] Li J S, Xiao H M, Dong H S. Theoretical study on intermolecular interaction of epoxyethane dimer. Int. J. Quantum Chem., 2000, 78: 94～98

[112] 李金山, 肖鹤鸣, 董海山. PBX 量子化学研究—TATB 与甲烷、聚乙烯分子间的相互作用. 爆炸与冲击, 2000, 20: 221～227

[113] Xiao H M, Li J S, Dong H S. A quantum-chemical study of PBX: intermolecular interactions of TATB with CH_2F_2 and with linear fluorine-containing polymers. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 644～649

[114] 李金山, 肖鹤鸣, 董海山. TATB 与二氟甲烷以及与聚偏二氟乙烯的分子间相互作用. 化学学报, 2001, 59: 653～658

[115] Tan J Z, Xiao H M, Gong X D, Li J S. Ab initio study on the intermolecular interaction and thermodynamic properties of methyl nitrate dimer. Chin. J. Chem., 2001, 19: 931～937

[116] Li J S, Zhao F, Jing F Q, Xiao H M. A theoretical study of intermolecular interaction of HNO_3 dimer. J. Mol. Struct. (Theochem), 2001, 574: 213～220

[117] 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山. β-HMX 晶体结构及其性质的高水平计算研究. 化学学报, 2002, 60: 194～199

[118] 姬广富，肖鹤鸣，董海山. TATB固体与表面吸附水的相互作用研究. 化学学报，2002，60：1209～1214

[119] 谭金芝，肖鹤鸣，贡雪东，李金山. 硝酸乙酯分子间相互作用的 ab initio 研究，化学学报，2002，60：200～206

[120] 谭金芝，肖鹤鸣，贡雪东，李金山. 硝酸甲酯分子间相互作用的 DFT 和 ab initio 比较. 物理化学学报，2002，18：307～314

[121] Ju X H, Xiao H M. Intermolecular interaction of hydrazine dimers: a comparative theoretical study. J. Mol. Struct. (Theochem), 2002, 588: 79～86

[122] Ju X H, Xiao H M, Tan J Z. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of dimethylnitroamine clusters. Chin. J. Chem., 2002, 20: 629～637

[123] 居学海，肖鹤鸣，贡雪东. *N*-甲硝胺二聚体分子间相互作用的理论研究. 高等学校化学学报，2002，23：440～443

[124] Ju X H, Xiao H M. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of nitroamine dimers. Chin. J. Chem., 2002, 20: 227～234

[125] Ju X H, Xiao H M. Ab initio study on intermolecular interactions of energetic clusters. J. Energetic Mater., 2002, 20: 153～164

[126] Ju X H, Xiao H M. Ab initio study on interactions in difluoroamine clusters from one to four molecules. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002, 27: 320～326

[127] Ju X H, Xiao J J, Xiao H M. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of water-hydrogen peroxide clusters. J. Mol. Struct. (Theochem), 2003, 626: 231～238

[128] 居学海，肖继军，肖鹤鸣. 硝仿肼离子对相互作用的密度泛函理论研究. 高等学校化学学报，2003，24：1067～1071

[129] 居学海，肖鹤鸣. 季戊四醇四硝酸酯晶体能带结构和起爆机理的 DFT 研究. 高等学校化学学报，2003, in press

[130] Ju X H, Xiao H M, Xia Q Y. A DFT investigation of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene dimers and crystal. J. Chem. Phys., 2003,119:in press

[131] 姬广富，肖鹤鸣，居学海，董海山. TATB 晶体结构的周期性密度泛函理论研究. 化学学报，2003，61:1186～1191

[132] Xia Q Y, Xiao H M, Ju X H, Tan J Z, Gong X D, Ji G F. Theoretical study on intermolecular interactions of methyl azide dimers. J. Chin. Chem. Soc., 2003,50:757～764

[133] 夏其英，肖鹤鸣，居学海，贡雪东. 叠氮乙烷二聚体分子间相互作用的理论研究. 化学物理学报，2003, in press

[134] 夏其英，肖鹤鸣，居学海，贡雪东. 叠氮甲烷二聚体分子间相互作用的 ab initio 研究. 含能材料，2003, in press

[135] Xia Q Y, Xiao H M, Ju X H, Gong X D. DFT study on cooperativity in the interactions of hydrazoic acid clusters. Int. J. Quantum Chem., 2003, 94:279～286

[136] 肖鹤鸣，夏其英，居学海. 叠氮乙烯二聚体分子间相互作用的理论研究. 南京理工大学学报，2003，27:502～508

第二章　硝基类高能体系中的分子间相互作用

广义硝基化合物包括碳硝基（C—NO_2）、氮硝基（N—NO_2）和氧硝基（O—NO_2）三大类[1,2]。碳硝基化合物通常称为硝基化合物，氮硝基和氧硝基化合物即硝胺和硝酸酯。本章和随后二章，依次讨论硝基、硝胺和硝酸酯三类高能体系中的分子间相互作用。有关硝基化合物结构和性能的理论和实验研究文献甚多[1~38]，但除我们的近期工作外[39~44]，至今未见硝基类高能体系中分子间相互作用的理论报道。本章首先以硝基甲烷作为具有爆炸性能、结构简单的模型化合物，研究其二聚体中以及其与氨分子混合体中的分子间相互作用。其次，为密切联系实际，对著名钝感高能炸药 TATB，与 TNB、与 RDX 以及与 HMX 的混合体中的分子间相互作用分别进行计算研究。对最常用炸药 TNT 的二聚体及其与 RDX 的混合体也进行了相应计算研究。这里所选择的混合体都是实际熔铸炸药的典型代表。此外，以 TATB 为基炸药，计算研究了它与小分子和相关高分子链模型物的分子间相互作用，与高聚物黏接炸药（PBX）相关连。最后，对近年来报道的新型钝感高能炸药（IHE）FOX-7（1，1-二氨基-2，2-二硝基乙烯）的二聚体以及唑类硝基化合物 NTO 的二聚体进行了计算研究。在不同理论水平上求得它们的稳定几何构型、电子结构和结合能，揭开了高能体系中分子间相互作用理论研究的序幕，为扩展和深入研究硝基类高能体系（包括 IHE 和 PBX）的结构-性能关系提供了范例。

2.1　$(CH_3NO_2)_2$ 体系的分子间相互作用

在 HF/6-31G* 水平下，CH_3NO_2 和 $(CH_3NO_2)_2$ 的优化构型示于图 2.1，全优化几何参数列于表 2.1。从表 2.1 可知，与孤立分子键长相比，线型构型 Ⅱ 中，$r_{6\text{-}1}$ 减小 0.2pm，其他键长变化更小；环型构型 Ⅲ 中，$r_{3\text{-}2}$ 和 $r_{14\text{-}9}$ 分别增大 0.6pm 和 0.3pm，但 $r_{7\text{-}2}$ 减小 0.4pm；构型 Ⅳ 中，各键长变化均不超过 0.1pm。与孤立分子键角相比，构型 Ⅱ、Ⅲ 和 Ⅳ 中，各键角发生了较小的变化。与孤立分子二面角相比，构形 Ⅱ 中，二面角变化较小；环型构型 Ⅲ 中，二面角 $\theta_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$、$\theta_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$、$\theta_{6\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$ 和 $\theta_{7\text{-}2\text{-}1\text{-}4}$ 分别增大 16.74°、17.30°、18.51° 和 17.83°；构型 Ⅳ 中，二面角 $\theta_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$、$\theta_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$、$\theta_{6\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$ 和 $\theta_{7\text{-}2\text{-}1\text{-}4}$ 分别增大 7.76°、8.13°、8.75° 和 8.00°。因此，在构型 Ⅲ 和 Ⅳ 中，—CH_3 基发生内旋转，支持了 Trevino 等人的实验观测：凝聚相中—CH_3 的内旋转由分子间相互作用所促成[19]。由图 2.1 可见，对于构型 Ⅱ、Ⅲ 和 Ⅳ，最短的分子间距离分别为 0.267 7nm、0.250 4nm 和 0.257 4nm，表明硝基 O 与甲基 H 之间几乎

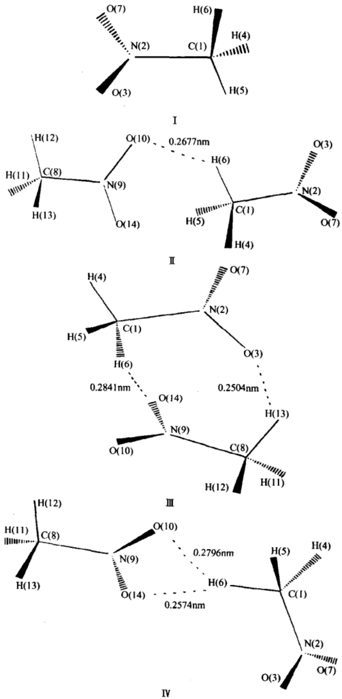


图 2.1　CH_3NO_2 和$(CH_3NO_2)_2$ 的原子编号和优化构型

不存在分子间氢键。

表 2.1 CH_3NO_2 和$(CH_3NO_2)_2$ 的全优化几何参数①

参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$r_{2\text{-}1}$	0.1478	0.1478	0.1479	0.1478
$r_{3\text{-}2}$	0.1192	0.1193	0.1198	0.1193
$r_{4\text{-}1}$	0.1076	0.1076	0.1075	0.1076
$r_{5\text{-}1}$	0.1076	0.1076	0.1078	0.1077
$r_{6\text{-}1}$	0.1080	0.1078	0.1079	0.1079
$r_{7\text{-}2}$	0.1192	0.1193	0.1188	0.1192
$r_{9\text{-}8}$	(0.1478)	0.1479	0.1477	0.1479
$r_{10\text{-}9}$	(0.1192)	0.1191	0.1191	0.1192
$r_{11\text{-}8}$	(0.1076)	0.1077	0.1077	0.1076
$r_{12\text{-}8}$	(0.1076)	0.1076	0.1076	0.1076
$r_{13\text{-}8}$	(0.1080)	0.1080	0.1079	0.1080
$r_{14\text{-}9}$	(0.1192)	0.1193	0.1195	0.1192
$\theta_{3\text{-}2\text{-}1}$	117.10	117.31	116.81	116.97
$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	107.97	108.00	107.96	107.95
$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	107.97	108.02	107.26	107.67
$\theta_{6\text{-}1\text{-}2}$	106.55	107.12	106.64	107.08
$\theta_{7\text{-}2\text{-}1}$	117.10	117.28	118.07	117.59
$\theta_{9\text{-}1\text{-}2}$		156.55	78.63	125.33
$\theta_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	152.04	151.55	168.78	159.80
$\theta_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	29.73	29.47	47.03	37.86
$\theta_{6\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	-89.12	-89.52	-70.61	-80.37
$\theta_{10\text{-}9\text{-}8}$	(117.10)	117.52	117.81	117.37
$\theta_{11\text{-}8\text{-}9}$	(107.97)	107.67	107.65	107.85
$\theta_{12\text{-}8\text{-}9}$	(107.97)	108.05	108.01	107.91
$\theta_{13\text{-}8\text{-}9}$	(106.55)	106.48	105.89	106.42
$\theta_{14\text{-}9\text{-}8}$	(117.10)	117.02	117.09	117.19
$\theta_{11\text{-}8\text{-}9\text{-}10}$	(152.04)	144.77	145.25	150.92
$\theta_{12\text{-}8\text{-}9\text{-}10}$	(29.73)	22.52	23.10	28.58
$\theta_{13\text{-}8\text{-}9\text{-}10}$	(-89.12)	-96.87	-96.28	-90.35

① 括号内数据亦为孤立 CH_3NO_2 分子的几何参数。键长单位为 nm，键角和二面角单位为°。

HF/6-31G* 水平自然原子轨道(NAO)分析所得自然原子电荷见表 2.2，自然键轨道(NBO)分析给出 CH_3NO_2 子体系间电荷转移 Q^{CT} 见表 2.3。与孤立 CH_3NO_2 分子相比，对构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ中自然原子电荷有所变化。在构型Ⅱ中，H(6)原子失去 0.011e 电荷，而 O(14)原子得到 0.012e 电荷；在构型Ⅲ中，O(3)和 O(14)分别得到 0.045e 和 0.022e 的电荷，而 H(6)、O(7)和 H(13)分别失去

0.017e、0.021e 和 0.019e 的电荷。在构型Ⅳ中，O(10)和 O(14)均得到 0.004e 的电荷，而 H(6)失去 0.015e 的电荷。由表 2.3 可见，对构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ子体系间电荷转移分别为 0.006e、0.003e 和 0.008e，与 NAO 分析结果一致，均表明 CH_3NO_2 子体系间的电荷转移较弱。

表 2.2　CH_3NO_2 和 $(CH_3NO_2)_2$ 的自然原子电荷(e)①

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
N(1)	-0.465	-0.464	-0.468	-0.467
N(2)	0.650	0.650	0.660	0.652
O(3)	-0.460	-0.467	-0.505	-0.471
H(4)	0.243	0.242	0.238	0.237
H(5)	0.243	0.242	0.246	0.241
H(6)	0.248	0.259	0.265	0.263
O(7)	-0.460	-0.468	-0.439	-0.463
C(8)	(-0.465)	-0.464	-0.465	-0.464
N(9)	(0.650)	0.654	0.661	0.655
O(10)	(-0.460)	-0.458	-0.460	-0.464
H(11)	(0.243)	0.248	0.242	0.247
H(12)	(0.243)	0.247	0.240	0.246
H(13)	(0.248)	0.251	0.267	0.252
O(14)	(-0.460)	-0.472	-0.482	-0.464

① 括号内数据亦为孤立 CH_3NO_2 分子的自然原子电荷。

在 MP4/6-31G*//HF/6-31G* 水平下计算的总能量、零点能(ZPE)、虚振动频率数(N_i)、电荷转移和相互作用能列于表 2.3。表 2.3 中 E(HF)、E(MP2)和 E(MP4SDTQ)分别为 HF、MP2 和 MP4 水平下的总能量；ΔE(HF)、ΔE(MP2)和 ΔE(MP4SDTQ)分别为 HF、MP2 和 MP4 水平下的结合能；ΔE^{MP2}和 $\Delta E^{MP4SDTQ}$分别为 MP2 和 MP4 水平下的相关能校正值，亦即相关相互作用能；下标 C 和下标 ZPEC 分别表示经 BSSE 校正和经零点能校正的结合能。由表 2.3 中虚振动频率数可知，Ⅱ和Ⅲ为$(CH_3NO_2)_2$ 的势能面上的极小点，而Ⅳ为极大点。进一步计算表明，Ⅳ为Ⅱ和Ⅲ互变的一个过渡态(图 2.2)。由表中 E(MP4SDTQ)可知，构型Ⅲ的总能量比Ⅱ低 11.81 kJ·mol^{-1}，比Ⅳ低 11.97 kJ·mol^{-1}，表明构型Ⅲ最稳定。对Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ，虽然 E(MP4SDTQ)比对应的 E(MP2)低，但[$\Delta E(MP2)_C - \Delta E(MP4SDTQ)_C$]/$\Delta E(MP4SDTQ)_C$ 分别为 -2.1%、-3.3%和 -1.5%，故表明 $\Delta E(MP2)_C$ 与 $\Delta E(MP4SDTQ)_C$ 基本相等[ΔE(MP2)与 ΔE(MP4SDTQ)也很接近]。比较表中 ΔE_C^{MP2} 和 $\Delta E_C^{MP4SDTQ}$ 可知，对硝基甲烷二聚体Ⅱ～Ⅳ，MP2 计算的相关相互作用能与 MP4SDTQ 接近。由表 2.3 可知，优化构型下硝基甲烷二聚体

的最大校正结合能[$-\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_{\mathrm{C,ZPEC}}$]为 17.29 kJ·mol^{-1}。对构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ, $\Delta E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{MP4SDTQ}}$ 很小，而且 $\Delta E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{MP4SDTQ}}/\Delta E(\mathrm{HF})_{\mathrm{C}}$ 分别为 -0.5%、17%和 5.3%，因此相关相互作用能对总的相互作用能的贡献很小。

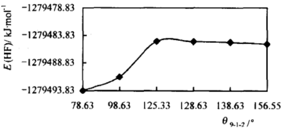


图 2.2 HF/6-31G* 水平上$(CH_3NO_2)_2$ 沿 $\theta_{9\text{-}1\text{-}2}$坐标的位能曲线

表 2.3 总能量、零点能(ZPE)、虚频数(N_i)、电荷转移(Q^{CT})和相互作用能①

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
E(MP2)	-641473.34	-1282967.01	-1282979.05	-1282966.89
E(MP4SDTQ)	-641580.71	-1283182.30	-1283194.11	-1283182.14
ZPE	143.25	288.53	290.28	288.69
N_i	0	0	0	1
Q^{CT}		-0.006	-0.003	-0.008
ΔE(HF)		-16.28	-24.7	-15.8
ΔE(MP2)		-20.33	-32.37	-20.21
ΔE(MP4SDTQ)		-20.88	-32.69	-20.72
$\Delta E(\mathrm{HF})_{\mathrm{C}}$		-11.32	-17.98	-11.12
$\Delta E(\mathrm{MP2})_{\mathrm{C}}$		-11.02	-20.99	-11.53
$\Delta E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{MP2}}$		0.30	-3.01	-0.41
$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_{\mathrm{C}}$		-11.26	-21.06	-11.71
$\Delta E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{MP4SDTQ}}$		0.06	-3.08	-0.59
$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_{\mathrm{C,ZPEC}}$		-9.26	-17.29	-9.53

① 能量单位为 kJ·mol^{-1}; Q^{CT}为二聚体中第一个 CH_3NO_2 转移给另一个子体系的电荷，单位为 e。

通过对$(CH_3NO_2)_2$ 二聚体的 *ab initio* 计算研究,得到如下结论:

(1) 当两个硝基甲烷分子相互作用时,—CH_3基通常会沿C—N键发生内旋转;在硝基甲烷二聚体优化构型中几乎不存在分子间氢键;硝基甲烷二聚体最稳定的构型为环状构型Ⅲ;(2) 在 MP4SDTQ/6-31G*//HF/6-31G* 水平上,经基组叠加误差和零点能校正,得到优化构型下硝基甲烷二聚体的最大结合能为 -17.29 kJ·mol^{-1};(3) 比较硝基甲烷二聚体在 MP2/6-31G*//HF/6-31G* 和 MP4/6-31

G*//HF/6-31G*水平下的计算结果,说明对于优化构型下的分子间相互作用计算,更精确的 MP4SDTQ 电子相关校正虽然重要,但在相同基组条件下 MP2 法计算的相互作用能可与 MP4SDTQ 相比拟。因此,对于 MP4 计算难以实现的体系,相关相互作用能由 MP2 法获得也基本可行。

2.2 ($NH_3+CH_3NO_2$)混合体系的分子间相互作用

选择含碳硝基(—CNO_2)爆炸物和含氨基(—NH_2)化合物的最简单代表 CH_3NO_2 和 NH_3,组成高能混合模型体系进行精确计算。图 2.3 示出 CH_3NO_2 和 $NH_3+CH_3NO_2$ 的 HF/6-31G*全优化构型(详细几何参数见表 2.4)、原子上 Mulliken 电荷和原子间 Mulliken 成键集居数(括号内),其中Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ中标出优化构型下的最小分子间距:H(6)—N(8)长为 0.2603nm (Ⅱ), H(4)—N(8)长为 0.3160nm (Ⅲ)和 O(7)—H(11)长为 0.2615nm (Ⅳ),表明在Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ中几乎不存在分子间氢键。从图 2.3 可知,当 CH_3NO_2 与 NH_3 形成复合物时,原子净电荷发生了变化,如构型Ⅱ中的 H(6)原子失去 0.040e 的电荷。对构型Ⅱ~Ⅳ,氨分子的总电荷分别为 0.010、0.012 和 −0.015e,表明当 NH_3 中 H 与 CH_3NO_2 中 O 邻近时,NH_3 为电子接受体,而当 NH_3 中 N 与 CH_3NO_2 中 H 邻近时,它为电子给予体。

表 2.4 CH_3NO_2 和 $NH_3+CH_3NO_2$ 的全优化几何参数①

参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$r_{2\text{-}1}$	0.1478	0.1476	0.1479	0.1479
$r_{3\text{-}2}$	0.1192	0.1193	0.1193	0.1191
$r_{4\text{-}1}$	0.1076	0.1077	0.1075	0.1076
$r_{5\text{-}1}$	0.1076	0.1077	0.1079	0.1076
$r_{6\text{-}1}$	0.1080	0.1080	0.1075	0.1080
$r_{7\text{-}2}$	0.1192	0.1193	0.1193	0.1192
$\theta_{3\text{-}2\text{-}1}$	117.10	117.37	117.30	117.39
$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	107.97	107.83	108.20	107.76
$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	107.97	107.83	106.87	107.99
$\theta_{6\text{-}1\text{-}2}$	106.55	105.27	108.21	106.53
$\theta_{7\text{-}2\text{-}1}$	117.10	117.37	117.30	117.02
$\theta_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	152.04	152.00	−152.09	147.67
$\theta_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	29.73	30.01	89.11	25.43
$\theta_{6\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	−89.12	−88.99	−29.68	−93.77
$\theta_{7\text{-}2\text{-}1\text{-}4}$	−29.77	−29.97	29.73	−34.09

① 键长的单位为 nm,键角和二面角的单位为°。

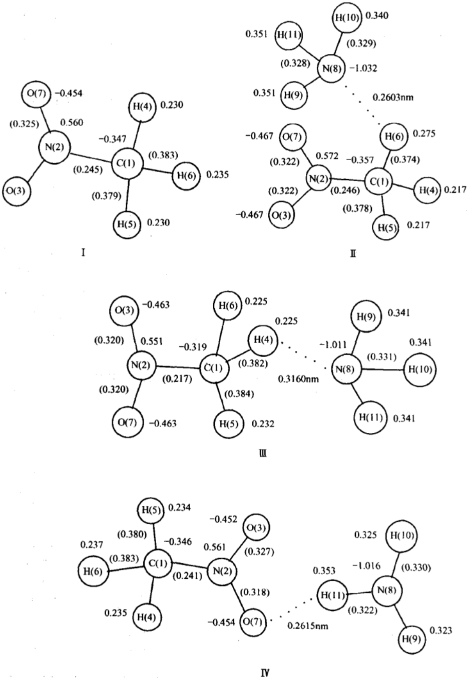


图 2.3 CH_3NO_2 和 $NH_3+CH_3NO_2$ 的原子编号、原子电荷、成键集居数（括号内）和分子间最短距离

从图 2.3 和表 2.4 可知，当 CH_3NO_2 与 NH_3 形成复合物时，CH_3NO_2 的几何参数和成键集居数发生了变化。因为 C—NO_2 键为热解和起爆引发键，故我们考查该键的变化。与单个 CH_3NO_2 分子比较可知，在Ⅱ中 $r_{2\text{-}1}$ 减小 0.2pm（见表 2.4），对应的 N(2)—C(1)键的成键集居数增大 0.001（见图 2.3）；在Ⅲ和Ⅳ中，$r_{2\text{-}1}$ 均增大 0.1pm，对应的 N(2)—C(1)键的成键集居数分别减小 0.028 和 0.004。因此，CH_3NO_2 和 NH_3 分子间作用对 C—NO_2 键的影响很小。

表 2.5 列出了求得的 CH_3NO_2、NH_3 + CH_3NO_2 的总能量 E(MP2) 和 E(MP4SDTQ)、虚振动频率数、零点能和分子间相互作用能。由表 2.5 中的虚振动频率数可知，构型Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ为各自势能面上的极小点，而Ⅳ为 NH_3 + CH_3NO_2 势能面上的一个极大点。构型Ⅱ的 E(MP4SDTQ)比构型Ⅲ和Ⅳ分别低 10.77 和 10.58 kJ·mol^{-1}，它的 $-\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$ 比Ⅲ和Ⅳ分别大 7.51 和 11.75 kJ·mol^{-1}，表明构型Ⅱ比构型Ⅲ和Ⅳ更稳定。比较 ΔE(HF) 和 $\Delta E(\text{HF})_C$、ΔE(MP2) 和 $\Delta E(\text{MP2})_C$ 以及 ΔE(MP4SDTQ) 和 $\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$ 可知，在 NH_3 + CH_3NO_2 混合体系的分子间相互作用能的精确计算中进行 BSSE 校正是很必要的。对构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ $[\Delta E(\text{MP2})_C - \Delta E(\text{MP4SDTQ})_C]/\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$ 的值分别为 1.9%、-0.9% 和 0.6 %，表明 MP2 计算的相互作用能与 MP4SDTQ 接近。比较表中 ΔE_C^{MP2} 与 $\Delta E_C^{MP4SDTQ}$ 可知，对构型Ⅱ～Ⅳ，MP2 计算的相关相互作用能与 MP4SDTQ 差别很小。在 MP4/6-31G*//HF/6-31G* 水平上经 BSSE 和零点能校正 NH_3 与 CH_3NO_2 的最大结合能 $[-\Delta E(\text{MP4SDTQ})_{C,ZPEC}]$ 为 9.74 kJ·mol^{-1}。

表 2.5　CH_3NO_2 和 NH_3 + CH_3NO_2 的总能量、虚振动频率数、零点能及相互作用能①

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
E(MP2)	-641473.34	-789457.15	-789446.05	-789446.03
E(MP4SDTQ)	-641580.71	-789608.39	-789597.62	-789597.81
N_i	0	0	0	1
ZPE	143.25	246.33	243.90	243.72
ΔE(HF)		-21.78	-14.72	-10.57
$\Delta E(\text{HF})_C$		-16.82	-11.83	-5.48
ΔE(MP2)		-27.18	-16.08	-16.06
$\Delta E(\text{MP2})_C$		-18.99	-11.02	-6.93
ΔE_C^{MP2}		-2.17	0.81	-1.45
ΔE(MP4SDTQ)		-26.97	-16.20	-16.39
$\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$		-18.64	-11.13	-6.89
$\Delta E_C^{MP4SDTQ}$		-1.82	0.70	-1.41
$\Delta E(\text{MP4SDTQ})_{C,ZPEC}$		-9.74	-7.66	-3.60

① 能量单位均为 kJ·mol^{-1}。

2.3 (TNB + TATB)混合体系的分子间相互作用

由 Chem3D 构建单体和混合体的初始几何构型。用 PM3 半经验分子轨道方法进行全优化计算。用式(1.15)对色散能作近似校正,并由式(1.13)求得结合能。TATB、TNB 和(TNB + TATB)混合体的优化结构如图 2.4 所示。优化几何参数及 Mulliken 集居数分别列于表 2.6 和表 2.7。

表 2.6 PM3 水平下的全优化几何参数①

	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ		Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$r_{7\text{-}2}$	0.1513	0.1510	0.1508	$\theta_{15\text{-}8\text{-}3}$	118.62	118.65	118.76
$r_{8\text{-}3}$	0.1513	0.1510	0.1510	$\theta_{16\text{-}8\text{-}3}$	118.62	118.80	118.81
$r_{9\text{-}5}$	0.1513	0.1509	0.1511	$\theta_{17\text{-}9\text{-}5}$	118.62	118.96	118.73
$r_{13\text{-}7}$	0.1211	0.1212	0.1213	$\theta_{18\text{-}9\text{-}5}$	118.62	118.98	118.68
$r_{14\text{-}7}$	0.1211	0.1212	0.1212	$\theta_{7\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	−179.99	179.53	178.77
$r_{15\text{-}8}$	0.1211	0.1212	0.1212	$\theta_{8\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	179.99	179.15	179.67
$r_{16\text{-}8}$	0.1211	0.1212	0.1212	$\theta_{9\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	−179.99	178.07	−179.92
$r_{17\text{-}9}$	0.1211	0.1214	0.1211	$\theta_{13\text{-}7\text{-}2\text{-}1}$	−11.94	−7.67	−15.00
$r_{18\text{-}9}$	0.1211	0.1214	0.1212	$\theta_{14\text{-}7\text{-}2\text{-}1}$	−191.97	172.61	164.32
$\theta_{7\text{-}2\text{-}1}$	119.76	119.74	119.86	$\theta_{15\text{-}8\text{-}3\text{-}1}$	−11.57	−20.14	−3.40
$\theta_{8\text{-}3\text{-}1}$	119.76	119.94	119.77	$\theta_{16\text{-}8\text{-}3\text{-}1}$	168.48	159.19	176.84
$\theta_{9\text{-}5\text{-}4}$	119.76	119.69	119.80	$\theta_{17\text{-}9\text{-}5\text{-}4}$	−192.34	179.34	−166.14
$\theta_{13\text{-}7\text{-}2}$	119.76	118.73	119.05	$\theta_{18\text{-}9\text{-}5\text{-}4}$	−12.33	0.06	13.35
$\theta_{14\text{-}7\text{-}2}$	119.76	118.82	118.96				

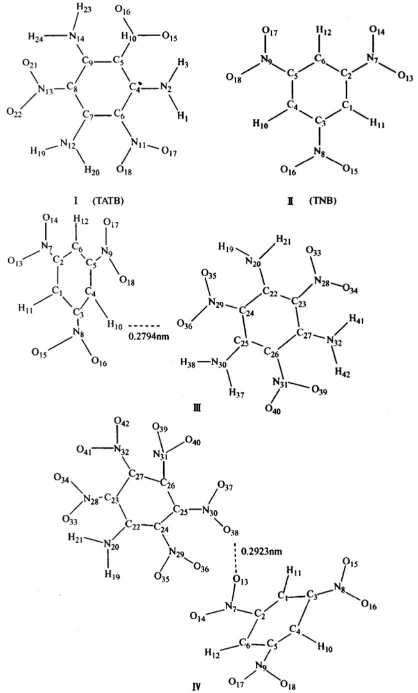
① 键长单位为 nm, 键角和二面角单位为°。

表 2.7 TNB 的 C—NO$_2$ 键集居数

键	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$B_{7\text{-}2}$	0.265	0.267	0.271
$B_{8\text{-}3}$	0.265	0.268	0.267
$B_{9\text{-}5}$	0.265	0.270	0.266

与 TNB 单体相比,Ⅲ最长的 C—NO$_2$ 键长($r_{7\text{-}2}$)缩短 0.0003 nm(见表 2.6),该键的集居数增加 0.002(见表 2.7)。混合体Ⅳ中存在—NH$_2$ 与—NO$_2$ 之间的相互作用,其最长的 C—NO$_2$ 键长($r_{9\text{-}5}$)缩短 0.0002 nm,该键的集居数相对于 TNB 单体而言增加 0.001。因此,分子间相互作用能对 TNB 的 C—NO$_2$ 键影响很小。

由表 2.8 分子间相互作用能可知,混合体Ⅲ和Ⅳ的能量差别很小,因此这两种相互作用混合体可相互转化。Ⅲ和Ⅳ的 ΔE(PM3)与 ΔE_D 很接近,表明对于从头



Ⅰ　(TATB)　　Ⅱ　(TNB)

Ⅲ

Ⅳ

图 2.4　TATB、TNB 和(TNB + TATB)混合体的优化结构

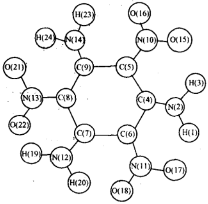
计算法无法处理的大体系作半经验方法求算其相互作用能时，色散能校正非常重要。TNB 与 TATB 的结合能为 $-31.85\ kJ\cdot mol^{-1}$，这与(TATB + HMX)的结合能 $-26.94\ kJ\cdot mol^{-1}$以及(TATB + RDX)的结合能 $-29.47\ kJ\cdot mol^{-1}$相接近[39]。因 TATB 能在 HMX 和 RDX 上铺展并对 HMX 和 RDX 有致密作用，从中可推测 TATB 对 TNB 也有这种作用。

表 2.8　PM3 水平下总能量和结合能计算值($kJ\cdot mol^{-1}$)

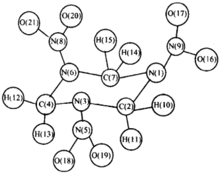
结构	E(PM3)	ΔE(PM3)	ΔE_D	ΔE
Ⅰ	-45.23			
Ⅱ	27.94			
Ⅲ	-35.42	-18.13	-13.72	-31.85
Ⅳ	-33.84	-16.55	-12	-28.55

2.4　(TATB + RDX)及(TATB + HMX)体系的分子间相互作用

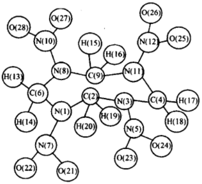
HMX 和 RDX 是常用硝胺类高能炸药的典型代表，加入 TATB 能构成品优钝感或低感高能炸药已为实践所证实[45]，但其钝感机理未知。通过对 TATB 与 RDX 和 HMX 所形成的混合体系的分子间相互作用研究，求得其超分子体系的结构和结合能，有助于阐明混合炸药的钝感机理和结构-性能关系。图 2.5 示出用 PM3 法全优化所得结合能较大的稳定混合体系 TATB + RDX、TATB + HMX 的构型(Ⅳ和Ⅴ)，其中 RDX 和 HMX 位于 TATB 侧面分别为六元环椅式构型和八元环王冠构型。它们的主要全优化几何参数和 Mulliken 成键集居数分别列于表 2.9 和表 2.10。



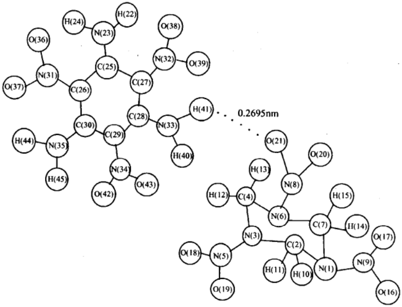
Ⅰ　TATB



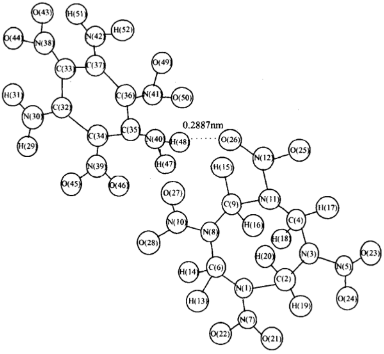
Ⅱ　RDX



Ⅲ　HMX



Ⅳ　TATB+RDX



V　TATB+HMX

图 2.5　TATB、RDX、HMX、TATB + RDX 和 TATB + HMX 的 PM3 全优化构型

表 2.9　RDX 和 HMX 几何参数的 PM3 法优化结果①

参数	Ⅲ	Ⅴ	参数	Ⅱ	Ⅳ
$r_{5\text{-}3}$	0.1533	0.1539	$r_{5\text{-}3}$	0.1549	0.1527
$r_{7\text{-}1}$	0.1527	0.1525	$r_{8\text{-}6}$	0.1541	0.1533
$r_{10\text{-}8}$	0.1514	0.1490	$r_{9\text{-}1}$	0.1513	0.1517
$r_{12\text{-}11}$	0.1565	0.1529	$r_{16\text{-}9}$	0.1201	0.1201
$r_{21\text{-}7}$	0.1200	0.1200	$r_{17\text{-}9}$	0.1201	0.1200
$r_{22\text{-}7}$	0.1202	0.1202	$r_{18\text{-}5}$	0.1197	0.1202
$r_{23\text{-}5}$	0.1200	0.1199	$r_{19\text{-}5}$	0.1201	0.1201
$r_{24\text{-}5}$	0.1202	0.1202	$r_{20\text{-}8}$	0.1198	0.1197
$r_{25\text{-}12}$	0.1195	0.1199	$r_{21\text{-}8}$	0.1203	0.1206
$r_{26\text{-}12}$	0.1197	0.1201	$\theta_{16\text{-}9\text{-}1}$	116.54	116.50
$r_{27\text{-}10}$	0.1203	0.1206	$\theta_{18\text{-}5\text{-}3}$	114.69	115.63
$r_{28\text{-}10}$	0.1203	0.1204	$\theta_{20\text{-}8\text{-}6}$	115.45	115.51
$\theta_{21\text{-}7\text{-}1}$	116.81	116.71	$\theta_{16\text{-}9\text{-}1\text{-}2}$	−6.41	−5.29
$\theta_{23\text{-}5\text{-}3}$	115.48	115.31	$\theta_{18\text{-}5\text{-}3\text{-}2}$	−171.23	−176.88
$\theta_{25\text{-}12\text{-}11}$	113.04	113.78	$\theta_{20\text{-}8\text{-}6\text{-}4}$	−169.34	−165.39
$\theta_{27\text{-}10\text{-}8}$	115.92	116.68			
$\theta_{21\text{-}7\text{-}1\text{-}2}$	−3.16	−4.24			
$\theta_{23\text{-}5\text{-}3\text{-}2}$	175.36	170.92			
$\theta_{25\text{-}12\text{-}11\text{-}9}$	154.20	166.77			
$\theta_{27\text{-}10\text{-}8\text{-}6}$	173.52	166.71			

① 键长的单位为 nm，键角和二面角的单位均为°。

表 2.10　构型Ⅰ～Ⅴ的 $N-NO_2$ 键 Mulliken 成键集居数

键	Ⅲ	Ⅴ	键	Ⅱ	Ⅳ
$B_{5\text{-}3}$	0.204	0.197	$B_{5\text{-}3}$	0.188	0.198
$B_{7\text{-}1}$	0.199	0.205	$B_{8\text{-}6}$	0.191	0.195
$B_{10\text{-}8}$	0.206	0.220	$B_{9\text{-}1}$	0.203	0.201
$B_{12\text{-}11}$	0.185	0.200			

分析表 2.9 和表 2.10 可知，HMX 和 RDX 分别与 TATB 作用后，分子中 $N—NO_2$键缩短，相应的 Mulliken 成键集居数增大，表明 $N—NO_2$ 键的强度略增。具体比较体系中最长即最弱的 $N—NO_2$(亦即热解引爆优先断裂键)键长可见，孤立 HMX 分子Ⅲ中为 0.1565nm ($r_{12\text{-}11}$)，在混合体系Ⅴ中为 0.1539nm($r_{5\text{-}3}$)，即缩短 0.0026nm(表 2.9)，相应的成键集居数增大 0.012 (表 2.10)。类似地与孤立 RDX 分子Ⅱ中最长 $N—NO_2$ 键($r_{5\text{-}3}=0.1549$nm)相比，构型Ⅳ中最长的 $N—NO_2$ 键($r_{8\text{-}6}=0.1533$nm)缩短 0.0016nm，相应的 Mulliken 成键集居数增大 0.007。

由公式(1.13)和(1.15)求得构型Ⅳ和Ⅴ的分子间相互作用能见表 2.11。由表 2.11 可知，Ⅳ和Ⅴ的 ΔE_D 与 ΔE(PM3)数值相当。这说明在较大分子间相互作用的半经验 MO 计算中，进行色散能校正计算是必要的。TATB 与 HMX 和 RDX 的结合能较大，表明相互作用较强。从而可预测 TATB 与 HMX 和 RDX 形成混合体系后，有助于改善诸如感度和机械力学等性能。加之 TATB 在混合体系中扮演了钝感剂和猛炸药的双重角色，故而在配方设计寻求品优钝感或低感高能炸药过程中应予特别关注。

表 2.11　构型Ⅰ～Ⅴ的总能量和相互作用能的 PM3 法计算结果①

结构	E(PM3)	ΔE(PM3)	ΔE_D	ΔE
Ⅰ	−45.23			
Ⅱ	168.64			
Ⅲ	266.46			
Ⅳ	108.15	−15.26	−14.17	−29.43
Ⅴ	207.84	−13.39	−13.55	−26.94

① 能量的单位均为 $kJ\cdot mol^{-1}$。

2.5　$(TNT)_2$、(TNT + RDX)体系的分子间相互作用

α-TNT 和 RDX 均为常用单体炸药，由二者混合组成的梯黑炸药是熔铸混合炸药的典型代表，为各国军事上广泛使用。其熔铸装药过程是将 TNT 熔化后，加入 RDX 进行混融，然后将熔融的梯黑炸药浇入弹体冷凝成药柱[46]。实验测得凝

固点为 80.5℃的 TNT 与黑索金的低共熔物中含 97.5% TNT[47]。当熔融梯黑炸药浇入弹体后，随温度逐渐下降，TNT 与 RDX 分子中的 H、O 原子间逐渐形成氢键，排列有序[48]。Carper 等研究了 α-TNT 晶体中的分子间氢键[49]，Sorescu 等用实验数据拟合得到 RDX 的分子间势函[50]。本节在 HF/STO-3G* 水平上优化了 $(TNT)_2$ 和 TNT + RDX 的几何构型，并经 BSSE 校正 HF 相互作用能和色散能校正相关相互作用能求得它们的分子间相互作用能。对认识 TNT 的凝聚态性质和梯黑混合炸药的性质有所助益。

2.5.1 $(TNT)_2$ 的几何参数和原子电荷

HF/STO-3G* 计算所得 $(TNT)_2$ 的优化构型见图 2.6，相应键长和二面角优化结果列于表 2.12。表 2.13 列出自然原子电荷。在 HF/STO-3G* 和 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平上由 NBO 分析所得二聚体中子体系间的电荷转移见表 2.14。与孤立 TNT 分子的几何参数相比（Ⅰ），对于构型Ⅱ，$r_{2\text{-}1}$、$r_{8\text{-}2}$、$r_{10\text{-}6}$、$r_{23\text{-}22}$、$r_{29\text{-}23}$ 和 $r_{31\text{-}27}$ 分别缩短 0.6、0.6、0.9、0.5、0.9 和 1.2pm，而 $r_{5\text{-}4}$、$r_{18\text{-}5}$、$r_{26\text{-}25}$ 和 $r_{33\text{-}29}$ 分别增大 0.5、0.8、0.3 和 0.5pm，其余键长变化较小，表明与甲基相邻的 C—NO_2 键、C(2)—C(1)键和 C(23)—C(22)键有所变短，而 C(5)—C(4)键和 C(26)—C(25)键有所变长；对构型Ⅲ，$r_{2\text{-}1}$、$r_{8\text{-}2}$、$r_{10\text{-}6}$、$r_{23\text{-}22}$、$r_{29\text{-}23}$ 和 $r_{31\text{-}27}$ 分别缩短 0.5、0.5、1.0、0.5、0.6 和 0.9pm，而 $r_{5\text{-}4}$ 和 $r_{26\text{-}25}$ 分别增大 0.3 和 0.4pm，其余键长变化较小；对构型Ⅳ，$r_{2\text{-}1}$、$r_{8\text{-}2}$、$r_{10\text{-}6}$、$r_{23\text{-}22}$、$r_{29\text{-}23}$ 和 $r_{31\text{-}27}$ 分别缩短 0.5、0.6、0.9、0.6、0.7 和 1.2pm，而 $r_{5\text{-}4}$、$r_{11\text{-}8}$、$r_{21\text{-}7}$、$r_{26\text{-}25}$ 和 $r_{41\text{-}28}$ 分别增大 0.3、0.3、0.3、0.4 和 0.3pm，其余键长变化较小；对构型Ⅴ，$r_{2\text{-}1}$、$r_{8\text{-}2}$、$r_{10\text{-}6}$、$r_{15\text{-}10}$、$r_{23\text{-}22}$、$r_{29\text{-}23}$ 和 $r_{31\text{-}27}$ 分别缩短 0.5、0.6、1.0、0.3、0.5、0.5 和 0.9pm，而 $r_{5\text{-}4}$ 和 $r_{26\text{-}25}$ 均增大 0.3pm，其余键长变化较小。由表中二面角可知，在 TNT 孤立分子中，硝基与苯环基本共面；但在构型Ⅱ～Ⅴ中，与甲基相邻的硝基偏离苯环，而与甲基相对的硝基仍基本与苯环共面。与 TNT 孤立分子的二面角相比，构型Ⅱ～Ⅴ中甲基发生了内旋转。由图 2.6 示出的分子间最短距离可知，在Ⅱ中存在苯环上的 H 与邻硝基 O 间的分子间氢键和对硝基 O 与—CH_3 基 H 间的分子间氢键；在Ⅳ中存在对硝基 O 与—CH_3 基 H 间的分子间氢键。

表 2.12 TNT 和 $(TNT)_2$ 的 HF/STO-3G* 水平上优化几何参数①

参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
$r_{2\text{-}1}$	0.1408	0.1402	0.1403	0.1403	0.1403
$r_{3\text{-}2}$	0.1387	0.1387	0.1387	0.1387	0.1387
$r_{4\text{-}3}$	0.1383	0.1384	0.1384	0.1384	0.1385

续表

参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
$r_{5\text{-}4}$	0.1381	0.1386	0.1384	0.1384	0.1384
$r_{6\text{-}5}$	0.1390	0.1389	0.1388	0.1388	0.1388
$r_{7\text{-}1}$	0.1529	0.1529	0.1529	0.1528	0.1529
$r_{8\text{-}2}$	0.1518	0.1512	0.1513	0.1512	0.1512
$r_{9\text{-}4}$	0.1506	0.1506	0.1506	0.1506	0.1506
$r_{10\text{-}6}$	0.1524	0.1515	0.1514	0.1515	0.1514
$r_{11\text{-}8}$	0.1276	0.1277	0.1277	0.1279	0.1277
$r_{12\text{-}8}$	0.1279	0.1279	0.1279	0.1277	0.1278
$r_{13\text{-}9}$	0.1278	0.1276	0.1278	0.1278	0.1278
$r_{14\text{-}9}$	0.1278	0.1280	0.1278	0.1278	0.1278
$r_{15\text{-}10}$	0.1277	0.1275	0.1276	0.1276	0.1274
$r_{16\text{-}10}$	0.1280	0.1281	0.1281	0.1280	0.1282
$r_{17\text{-}3}$	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086
$r_{18\text{-}5}$	0.1086	0.1094	0.1086	0.1086	0.1086
$r_{19\text{-}7}$	0.1086	0.1088	0.1088	0.1085	0.1087
$r_{20\text{-}7}$	0.1082	0.1084	0.1083	0.1083	0.1083
$r_{21\text{-}7}$	0.1086	0.1085	0.1085	0.1089	0.1086
$r_{23\text{-}22}$	0.1408	0.1403	0.1403	0.1402	0.1403
$r_{24\text{-}23}$	0.1387	0.1386	0.1387	0.1388	0.1387
$r_{25\text{-}24}$	0.1383	0.1385	0.1384	0.1384	0.1385
$r_{26\text{-}25}$	0.1381	0.1384	0.1385	0.1385	0.1384
$r_{27\text{-}26}$	0.1390	0.1389	0.1388	0.1388	0.1388
$r_{28\text{-}22}$	0.1529	0.1529	0.1529	0.1529	0.1529
$r_{29\text{-}23}$	0.1518	0.1509	0.1512	0.1511	0.1513
$r_{30\text{-}25}$	0.1506	0.1506	0.1505	0.1506	0.1505
$r_{31\text{-}27}$	0.1524	0.1512	0.1515	0.1512	0.1515
$r_{32\text{-}29}$	0.1276	0.1274	0.1277	0.1277	0.1277
$r_{33\text{-}29}$	0.1279	0.1284	0.1279	0.1279	0.1279
$r_{34\text{-}30}$	0.1278	0.1278	0.1276	0.1278	0.1278
$r_{35\text{-}30}$	0.1278	0.1278	0.1279	0.1278	0.1278
$r_{36\text{-}31}$	0.1277	0.1278	0.1276	0.1278	0.1276
$r_{37\text{-}31}$	0.1280	0.1278	0.1281	0.1278	0.1280
$r_{38\text{-}24}$	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086
$r_{39\text{-}26}$	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086
$r_{40\text{-}28}$	0.1086	0.1088	0.1085	0.1088	0.1086
$r_{41\text{-}28}$	0.1082	0.1084	0.1084	0.1085	0.1084
$r_{42\text{-}28}$	0.1086	0.1087	0.1087	0.1085	0.1087
$\theta_{4\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	0.00	1.27	1.31	−1.30	1.39
$\theta_{5\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	0.00	−0.46	−0.52	0.57	−0.70

续表

参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
$\theta_{6\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	0.00	−0.66	−0.74	0.70	−0.59
$\theta_{7\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	−180.00	179.64	179.95	179.78	−179.83
$\theta_{8\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	180.00	−179.56	−179.49	179.68	−179.52
$\theta_{9\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	−180.00	179.56	179.45	−179.36	179.30
$\theta_{10\text{-}6\text{-}5\text{-}4}$	−180.00	−179.70	−179.58	179.37	−179.02
$\theta_{11\text{-}8\text{-}2\text{-}1}$	0.00	−28.73	−30.44	31.48	−28.32
$\theta_{12\text{-}8\text{-}2\text{-}1}$	180.00	152.94	151.28	−150.34	153.38
$\theta_{13\text{-}9\text{-}4\text{-}3}$	0.00	1.70	−1.47	1.20	−0.45
$\theta_{14\text{-}9\text{-}4\text{-}3}$	−180.00	−178.05	178.48	−178.78	179.65
$\theta_{15\text{-}10\text{-}6\text{-}5}$	0.00	−42.33	−36.09	36.90	−40.20
$\theta_{16\text{-}10\text{-}6\text{-}5}$	−180.00	135.76	141.65	−140.60	137.38
$\theta_{17\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	−180.00	−178.74	−178.79	178.89	−178.77
$\theta_{18\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	−180.00	−179.77	179.39	−179.44	179.76
$\theta_{19\text{-}7\text{-}1\text{-}2}$	59.37	76.23	76.70	42.54	73.38
$\theta_{20\text{-}7\text{-}1\text{-}2}$	−180.00	−163.38	−163.20	163.01	−166.13
$\theta_{21\text{-}7\text{-}1\text{-}2}$	−59.37	−42.87	−42.43	−76.75	−45.76
$\theta_{25\text{-}24\text{-}23\text{-}22}$	0.00	0.76	−1.40	0.46	−1.21
$\theta_{26\text{-}25\text{-}24\text{-}23}$	0.00	−0.08	0.49	0.04	0.47
$\theta_{27\text{-}26\text{-}25\text{-}24}$	0.00	0.00	0.92	0.00	0.75
$\theta_{28\text{-}22\text{-}23\text{-}24}$	−180.00	176.37	−179.89	177.20	179.98
$\theta_{29\text{-}23\text{-}22\text{-}27}$	−180.00	179.37	−179.74	179.20	−179.83
$\theta_{30\text{-}25\text{-}24\text{-}23}$	−180.00	179.76	−179.37	179.90	−179.14
$\theta_{31\text{-}27\text{-}26\text{-}25}$	−180.00	179.94	178.99	179.90	179.46
$\theta_{32\text{-}29\text{-}23\text{-}22}$	0.00	−36.45	29.72	−34.53	29.29
$\theta_{33\text{-}29\text{-}23\text{-}22}$	180.00	145.33	−151.95	147.63	−152.31
$\theta_{34\text{-}30\text{-}25\text{-}24}$	0.00	−0.05	0.41	1.11	0.38
$\theta_{35\text{-}30\text{-}25\text{-}24}$	−180.00	−179.95	−179.65	−178.94	−179.95
$\theta_{36\text{-}31\text{-}27\text{-}26}$	0.00	30.94	36.10	29.50	35.90
$\theta_{37\text{-}31\text{-}27\text{-}26}$	−180.00	−146.99	−141.39	−148.61	−141.69
$\theta_{38\text{-}24\text{-}23\text{-}22}$	−180.00	−178.95	178.78	−179.49	178.94
$\theta_{39\text{-}26\text{-}25\text{-}24}$	−180.00	−179.61	−178.95	−179.69	−179.33
$\theta_{40\text{-}28\text{-}22\text{-}27}$	−120.63	−99.16	−136.48	−89.47	−136.16
$\theta_{41\text{-}28\text{-}22\text{-}27}$	0.00	20.30	−15.93	29.84	−15.61
$\theta_{42\text{-}28\text{-}22\text{-}27}$	120.63	141.14	104.49	150.99	104.83

①键长和键角的单位分别为 nm 和°。

表 2.13　TNT 和$(TNT)_2$的自然原子电荷(e)

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
C(1)	0.084	0.078	0.081	0.083	0.081
C(2)	0.058	0.061	0.064	0.066	0.067
C(3)	-0.014	-0.017	-0.015	-0.015	-0.015
C(4)	0.066	0.067	0.070	0.070	0.072
C(5)	-0.016	-0.025	-0.016	-0.014	-0.011
C(6)	0.060	0.065	0.067	0.066	0.068
C(7)	-0.173	-0.164	-0.164	-0.174	-0.162
N(8)	0.246	0.245	0.244	0.249	0.246
N(9)	0.250	0.255	0.250	0.250	0.250
N(10)	0.249	0.245	0.250	0.247	0.250
O(11)	-0.210	-0.212	-0.209	-0.232	-0.213
O(12)	-0.218	-0.215	-0.214	-0.208	-0.213
O(13)	-0.211	-0.205	-0.211	-0.212	-0.212
O(14)	-0.212	-0.237	-0.212	-0.212	-0.212
O(15)	-0.208	-0.199	-0.206	-0.204	-0.197
O(16)	-0.215	-0.221	-0.226	-0.215	-0.236
H(17)	0.109	0.102	0.104	0.102	0.103
H(18)	0.109	0.122	0.101	0.101	0.100
H(19)	0.076	0.078	0.083	0.069	0.078
H(20)	0.094	0.083	0.086	0.084	0.078
H(21)	0.076	0.074	0.073	0.090	0.078
C(22)	0.084	0.082	0.078	0.077	0.079
C(23)	0.058	0.067	0.064	0.068	0.066
C(24)	-0.014	-0.015	-0.015	-0.010	-0.013
C(25)	0.066	0.071	0.073	0.072	0.074
C(26)	-0.016	-0.015	-0.011	-0.015	-0.014
C(27)	0.060	0.065	0.066	0.065	0.066
C(28)	-0.173	-0.160	-0.165	-0.153	-0.165
N(29)	0.246	0.255	0.245	0.253	0.245
N(30)	0.250	0.250	0.254	0.250	0.256
N(31)	0.249	0.245	0.246	0.244	0.246
O(32)	-0.211	-0.200	-0.211	-0.219	-0.209
O(33)	-0.218	-0.227	-0.214	-0.217	-0.214
O(34)	-0.211	-0.211	-0.208	-0.210	-0.223
O(35)	-0.212	-0.211	-0.228	-0.211	-0.220
O(36)	-0.208	-0.210	-0.200	-0.211	-0.204
O(37)	-0.215	-0.210	-0.218	-0.210	-0.214
H(38)	0.109	0.103	0.103	0.104	0.104
H(39)	0.109	0.103	0.103	0.104	0.100
H(40)	0.076	0.080	0.074	0.083	0.074
H(41)	0.094	0.075	0.085	0.074	0.086
H(42)	0.076	0.083	0.079	0.071	0.080

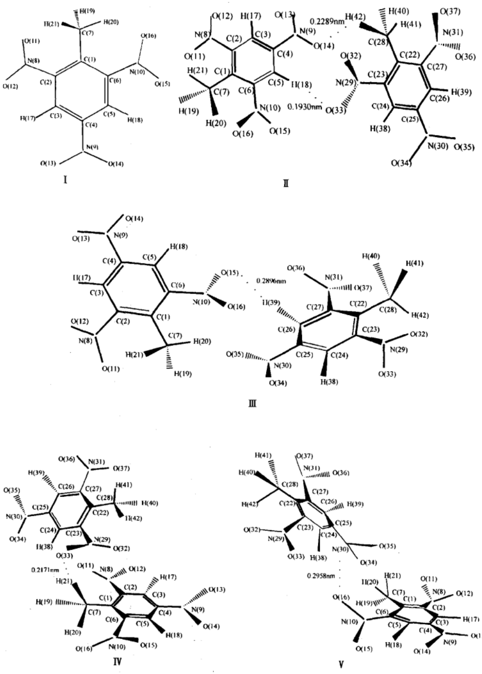


图 2.6　TNT 和$(TNT)_2$的原子编号和优化构型

表 2.14　$(TNT)_2$ 的总能量、相互作用能、电荷转移和偶极矩的计算结果①

水平		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
HF/STO-3G*	E(HF)	−2280450.89	−4560931.97	−4560921.43	−4560926.44	−4560924.03
	ΔE(HF)		−30.19	−19.65	−24.66	−22.25
	$\Delta E(HF)_C$		−14.72	−17.65	−3.85	−15.36
	ΔE_D		−29.46	−19.94	−23.52	−23.19
	ΔE_C		−44.18	−37.59	−27.37	−38.55
	Q_{CT}		−0.020	0.000	−0.009	0.000
	偶极矩	1.21	0.97	1.37	0.83	2.03
HF/6-31G*//	E(HF)	−2310546.72	−4621135.69	−4621137.44	−4621139.88	−4621138.61
HF/STO-3G*	ΔE(HF)		−42.25	−44.00	−46.44	−45.17
	$\Delta E(HF)_C$		−31.53	−35.78	−38.94	−36.10
	ΔE_C		−60.99	−55.72	−62.46	−59.29
	Q_{CT}		−0.016	0.000	−0.008	−0.001
	偶极矩	1.76	1.66	2.04	1.12	3.14

① 能量的单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$；Q_{CT}的单位为 e，为第一个 TNT 转移给第二个 TNT 的电荷；偶极矩的单位为 deb(非法定单位，$1deb = 10^{-18}Fr \cdot cm = 3.335\ 64 \times 10^{-30}C \cdot m$，下同)。

由表 2.13 自然原子电荷可知，与孤立 TNT 分子相比，构型Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ的原子电荷发生了变化。Ⅱ以 O(14)变化最大，获得 0.025e 的电荷；Ⅲ以 O(35)变化最大，获得 0.016e 的电荷；Ⅳ以 O(11)变化最大，获得 0.022e 的电荷；Ⅴ以 O(16)变化最大，获得 0.021e 的电荷。由表 2.14 中 Q_{CT}可知，HF/STO-3G* 水平计算的 TNT 与 TNT 间的电荷转移与 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平基本一致，即Ⅱ中的子体系间电荷转移量最大，Ⅳ次之，而在Ⅲ和Ⅴ中的几未发生电荷转移。

2.5.2　$(TNT)_2$ 总能量和相互作用能

HF/STO-3G* 和 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平计算的 TNT 和 $(TNT)_2$ 的总能量、分子间相互作用能、电荷转移和偶极矩列于表 2.14，其中 Q_{CT}为$(TNT)^1$(第一个 TNT 子体系)的电荷，代表第一个 TNT 子体系向第二个 TNT 子体系的电荷转移。由表 2.14 可知，对构型Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ，HF/STO-3G* 水平计算的$\Delta E(HF)_C$分别为 −14.72、−17.65、−3.85 和 −15.36 $kJ \cdot mol^{-1}$，而 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平计算的 $\Delta E(HF)_C$ 分别为 −31.53、−35.78、−38.94 和 −36.10 $kJ \cdot mol^{-1}$，两种水平的计算结果相差较大，归因于 HF/STO-3G* 计算水平较低。在 HF /6-31 G*//HF/STO-3G* 水平上$(TNT)_2$ 的四种优化构型的 E(HF)和$\Delta E(HF)_C$很接近，可推知四种构型能共存。经色散能校正电子相关，在 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平上 TNT 与 TNT 的最大结合能[$-\Delta E_C$]为 62.46 $kJ \cdot mol^{-1}$。

2.5.3 TNT + RDX 的几何参数和原子电荷

HF/STO-3G* 计算求得 TNT + RDX 的优化构型见图 2.7，相应的键长和二面角的优化结果列于表 2.15。表 2.16 示出 HF/STO-3G* 计算的自然原子电荷，HF/STO-3G* 和 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平的 NBO 分析给出 TNT 与 RDX 子体系间的电荷转移见表 2.17。与孤立 TNT 和 RDX 分子的几何参数相比，对于构型Ⅵ，$r_{2\text{-}1}$、$r_{8\text{-}2}$和 $r_{10\text{-}6}$分别缩短 0.5、0.6 和 1.2pm，而 $r_{5\text{-}4}$增大 0.4pm，其余键长变化较小；对于构型Ⅶ，$r_{2\text{-}1}$、$r_{8\text{-}2}$、$r_{10\text{-}6}$、$r_{34\text{-}22}$和 $r_{35\text{-}24}$分别缩短 0.4、0.7、1.2、0.4 和 0.3pm，而 $r_{5\text{-}4}$和 $r_{28\text{-}23}$分别增大 0.3 和 0.5pm；对于构型Ⅷ，$r_{2\text{-}1}$、$r_{8\text{-}2}$、$r_{10\text{-}6}$、$r_{16\text{-}10}$、$r_{34\text{-}22}$和 $r_{35\text{-}24}$分别缩短 0.5、0.5、1.0、0.4、0.4 和 0.3pm，而 $r_{5\text{-}4}$、$r_{15\text{-}10}$和 $r_{28\text{-}23}$分别增大 0.3、0.4 和 0.4pm；Ⅸ的键长变化与Ⅵ相似。由表 2.15 中的二面角可知，当 TNT 与 RDX 作用后，子体系 TNT 的甲基发生了内旋转，与甲基相对的硝基仍基本与苯环共面，而与其相邻的硝基偏离了苯环。由图 2.7 分子间最短距离可知，在Ⅵ中存在 TNT 对硝基 O 与 RDX 次甲基 H 的分子间氢键，Ⅶ、Ⅷ和Ⅸ中存在 TNT 的邻硝基 O 与 RDX 次甲基 H 的分子间氢键。

表 2.15 TNT + RDX 的几何参数优化结果①

参数	孤立分子	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ
$r_{2\text{-}1}$	0.1408	0.1403	0.1404	0.1403	0.1403
$r_{3\text{-}2}$	0.1387	0.1387	0.1387	0.1387	0.1387
$r_{4\text{-}3}$	0.1383	0.1385	0.1385	0.1384	0.1385
$r_{5\text{-}4}$	0.1381	0.1385	0.1384	0.1384	0.1384
$r_{6\text{-}5}$	0.1390	0.1387	0.1388	0.1388	0.1389
$r_{7\text{-}1}$	0.1529	0.1529	0.1529	0.1529	0.1529
$r_{8\text{-}2}$	0.1518	0.1512	0.1511	0.1513	0.1513
$r_{9\text{-}4}$	0.1506	0.1504	0.1506	0.1506	0.1506
$r_{10\text{-}6}$	0.1524	0.1512	0.1512	0.1514	0.1513
$r_{11\text{-}8}$	0.1276	0.1278	0.1273	0.1277	0.1277
$r_{12\text{-}8}$	0.1279	0.1278	0.1284	0.1279	0.1278
$r_{13\text{-}9}$	0.1278	0.1279	0.1278	0.1277	0.1277
$r_{14\text{-}9}$	0.1278	0.1279	0.1278	0.1278	0.1278
$r_{15\text{-}10}$	0.1277	0.1278	0.1278	0.1281	0.1277
$r_{16\text{-}10}$	0.1280	0.1278	0.1279	0.1276	0.1280
$r_{17\text{-}3}$	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086
$r_{18\text{-}5}$	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086
$r_{19\text{-}7}$	0.1086	0.1085	0.1086	0.1085	0.1086
$r_{20\text{-}7}$	0.1082	0.1085	0.1084	0.1083	0.1083
$r_{21\text{-}7}$	0.1086	0.1088	0.1088	0.1088	0.1088
$r_{23\text{-}22}$	0.1486	0.1488	0.1488	0.1487	0.1486
$r_{24\text{-}23}$	0.1486	0.1487	0.1487	0.1488	0.1486
$r_{25\text{-}24}$	0.1486	0.1486	0.1487	0.1487	0.1487
$r_{26\text{-}25}$	0.1486	0.1486	0.1487	0.1487	0.1488
$r_{27\text{-}26}$	0.1486	0.1487	0.1487	0.1487	0.1487
$r_{28\text{-}23}$	0.1093	0.1092	0.1098	0.1097	0.1093

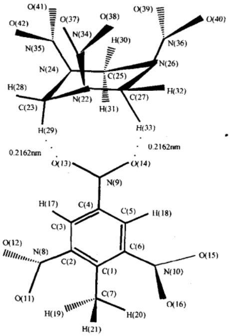
续表

参数	孤立分子	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ
$r_{29\text{-}23}$	0.1094	0.1096	0.1094	0.1094	0.1094
$r_{30\text{-}25}$	0.1093	0.1093	0.1093	0.1093	0.1092
$r_{31\text{-}25}$	0.1094	0.1094	0.1094	0.1094	0.1096
$r_{32\text{-}27}$	0.1093	0.1092	0.1093	0.1093	0.1092
$r_{33\text{-}27}$	0.1094	0.1096	0.1094	0.1094	0.1096
$r_{34\text{-}22}$	0.1479	0.1478	0.1475	0.1475	0.1477
$r_{35\text{-}24}$	0.1479	0.1477	0.1476	0.1476	0.1477
$r_{36\text{-}26}$	0.1479	0.1477	0.1479	0.1479	0.1478
$r_{37\text{-}34}$	0.1273	0.1273	0.1274	0.1274	0.1273
$r_{38\text{-}34}$	0.1273	0.1273	0.1271	0.1272	0.1273
$r_{39\text{-}36}$	0.1273	0.1274	0.1273	0.1273	0.1273
$r_{40\text{-}36}$	0.1273	0.1273	0.1273	0.1273	0.1273
$r_{41\text{-}35}$	0.1273	0.1274	0.1274	0.1274	0.1273
$r_{42\text{-}35}$	0.1273	0.1273	0.1273	0.1272	0.1273
$\theta_{4\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	−0.00	−0.55	−0.58	−1.13	−0.55
$\theta_{5\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	0.00	−0.03	0.00	0.41	0.54
$\theta_{6\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	−0.00	0.03	−0.10	0.73	0.71
$\theta_{7\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	−180.00	−177.06	−176.66	179.97	179.97
$\theta_{8\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	180.00	179.50	179.48	179.40	179.52
$\theta_{9\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	−180.00	−179.88	−179.81	−179.51	180.56
$\theta_{10\text{-}6\text{-}5\text{-}4}$	−180.00	−179.91	−179.69	179.63	179.45
$\theta_{11\text{-}8\text{-}2\text{-}1}$	0.00	32.15	31.28	29.40	29.84
$\theta_{12\text{-}8\text{-}2\text{-}1}$	180.00	−149.84	−151.23	−152.16	−149.84
$\theta_{13\text{-}9\text{-}4\text{-}3}$	0.00	−0.17	−0.14	0.94	1.25
$\theta_{14\text{-}9\text{-}4\text{-}3}$	−180.00	−179.98	179.69	−178.92	181.26
$\theta_{15\text{-}10\text{-}6\text{-}5}$	0.00	−29.70	−31.41	34.75	36.00
$\theta_{16\text{-}10\text{-}6\text{-}5}$	−180.00	148.31	146.36	−142.19	148.31
$\theta_{17\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	−180.00	179.06	179.04	178.91	178.80
$\theta_{18\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	−180.00	179.64	179.61	−179.35	180.52
$\theta_{19\text{-}7\text{-}1\text{-}2}$	59.37	28.36	38.08	43.41	44.17
$\theta_{20\text{-}7\text{-}1\text{-}2}$	180.00	149.62	158.91	164.16	164.73
$\theta_{21\text{-}7\text{-}1\text{-}2}$	−59.37	−91.01	−81.53	−75.76	−91.01
$\theta_{25\text{-}24\text{-}23\text{-}22}$	42.47	43.51	44.30	44.36	41.85
$\theta_{26\text{-}25\text{-}24\text{-}23}$	−42.49	−41.94	−43.37	−43.59	−41.94
$\theta_{27\text{-}26\text{-}25\text{-}24}$	42.51	41.94	42.53	42.59	41.94
$\theta_{28\text{-}23\text{-}22\text{-}27}$	−164.25	−166.68	−168.42	−167.89	−163.78
$\theta_{29\text{-}23\text{-}22\text{-}27}$	76.55	73.65	73.10	73.52	76.93
$\theta_{30\text{-}25\text{-}24\text{-}23}$	−164.32	−163.79	−165.13	−165.37	−163.79
$\theta_{31\text{-}25\text{-}24\text{-}23}$	76.50	76.91	75.57	75.35	74.99
$\theta_{32\text{-}27\text{-}26\text{-}25}$	−164.30	−165.48	−164.51	−164.22	−165.48
$\theta_{33\text{-}27\text{-}26\text{-}25}$	76.50	74.70	76.24	76.55	74.70
$\theta_{34\text{-}22\text{-}23\text{-}29}$	−150.06	−153.46	−153.69	−152.86	−149.35
$\theta_{35\text{-}24\text{-}23\text{-}22}$	−90.89	−90.17	−89.28	−88.74	−90.17
$\theta_{36\text{-}26\text{-}25\text{-}24}$	−90.88	−91.80	−90.60	−90.69	−91.80
$\theta_{37\text{-}34\text{-}22\text{-}23}$	26.90	26.23	21.95	26.54	24.17
$\theta_{38\text{-}34\text{-}22\text{-}23}$	−158.60	−159.51	−163.27	−158.91	−161.53
$\theta_{39\text{-}36\text{-}26\text{-}25}$	−24.30	−24.17	−27.20	−24.52	−24.17
$\theta_{40\text{-}36\text{-}26\text{-}25}$	161.20	161.57	158.13	160.86	159.61
$\theta_{41\text{-}35\text{-}24\text{-}23}$	−24.36	158.65	−25.84	−22.60	−24.24
$\theta_{42\text{-}35\text{-}24\text{-}23}$	161.14	−27.10	159.60	162.72	161.51

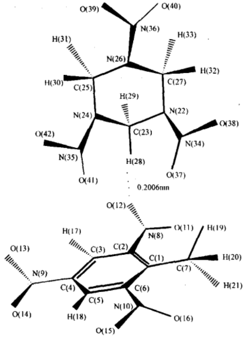
① 键长和键角的单位分别为 nm 和°。

表 2.16 TNT + RDX 的自然原子电荷(e)

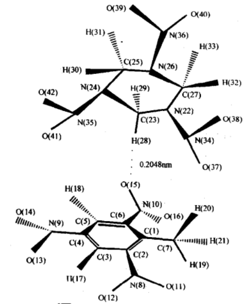
原子	孤立分子	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ
C(1)	0.084	0.082	0.083	0.084	0.079
C(2)	0.058	0.066	0.070	0.064	0.066
C(3)	−0.014	−0.014	−0.010	−0.014	−0.012
C(4)	0.066	0.069	0.071	0.071	0.072
C(5)	−0.016	−0.014	−0.014	−0.009	−0.015
C(6)	0.060	0.066	0.065	0.071	0.065
C(7)	−0.173	−0.154	−0.158	−0.164	−0.164
N(8)	0.246	0.244	0.257	0.245	0.244
N(9)	0.250	0.257	0.251	0.251	0.250
N(10)	0.249	0.244	0.245	0.258	0.252
O(11)	−0.210	−0.206	−0.194	−0.209	−0.209
O(12)	−0.218	−0.211	−0.240	−0.217	−0.209
O(13)	−0.211	−0.217	−0.215	−0.211	−0.206
O(14)	−0.212	−0.217	−0.212	−0.216	−0.211
O(15)	−0.208	−0.211	−0.211	−0.229	−0.211
O(16)	−0.215	−0.206	−0.212	−0.203	−0.219
H(17)	0.109	0.104	0.101	0.103	0.106
H(18)	0.109	0.104	0.101	0.099	0.101
H(19)	0.076	0.075	0.082	0.071	0.077
H(20)	0.094	0.075	0.074	0.083	0.082
H(21)	0.076	0.085	0.080	0.085	0.082
N(22)	−0.196	−0.195	−0.193	−0.194	−0.196
C(23)	0.107	0.098	0.100	0.101	0.107
N(24)	−0.196	−0.196	−0.194	−0.193	−0.196
C(25)	0.107	0.107	0.107	0.107	0.097
N(26)	−0.196	−0.196	−0.196	−0.196	−0.196
C(27)	0.107	0.098	0.107	0.107	0.099
H(28)	0.111	0.105	0.122	0.121	0.109
H(29)	0.070	0.086	0.071	0.071	0.070
H(30)	0.111	0.109	0.110	0.110	0.104
H(31)	0.070	0.070	0.071	0.072	0.086
H(32)	0.111	0.105	0.110	0.110	0.105
H(33)	0.070	0.086	0.072	0.072	0.085
N(34)	0.332	0.329	0.335	0.335	0.332
N(35)	0.332	0.331	0.334	0.333	0.332
N(36)	0.332	0.331	0.331	0.331	0.329
O(37)	−0.211	−0.215	−0.235	−0.231	−0.216
O(38)	−0.213	−0.215	−0.205	−0.208	−0.213
O(39)	−0.213	−0.216	−0.210	−0.213	−0.215
O(40)	−0.211	−0.213	−0.214	−0.211	−0.215
O(41)	−0.213	−0.216	−0.227	−0.230	−0.215
O(42)	−0.211	−0.213	−0.210	−0.207	−0.213



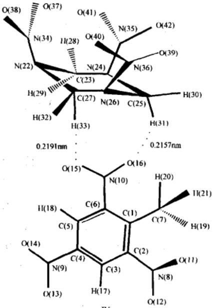
VI



VII



VIII



IX

图 2.7 TNT + RDX 的原子编号和优化构型

表 2.17　TNT + RDX 的总能量、分子间相互作用能、电荷转移和偶极矩①

水平		RDX 分子	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ
HF/STO-3G*	E(HF)	−2312433.28	−4592905.58	−4592910.04	−4592907.64	−4592903.48
	ΔE(HF)		−21.41	−25.87	−23.47	−19.31
	$\Delta E(\mathrm{HF})_C$		−6.85	−9.83	−10.70	−4.55
	ΔE_D		−17.27	−32.22	−30.51	−17.49
	ΔE_C		−24.12	−42.05	−41.21	−22.04
	Q_{CT}		0.021	0.014	0.013	0.020
	偶极矩	5.89	8.29	5.95	6.12	6.47
HF/6-31G* //HF/STO-3G*	E(HF)	−2343002.50	−4653580.49	−4653586.05	−4653582.34	−4653572.09
	ΔE(HF)		−31.27	−36.83	−33.12	−22.87
	$\Delta E(\mathrm{HF})_C$		−26.45	−28.46	−23.89	−18.11
	ΔE_C		−43.72	−60.68	−54.40	−35.60
	Q_{CT}		0.017	0.010	0.010	0.017
	偶极矩	8.57	12.38	8.79	8.97	9.75

① 能量单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$; Q_{CT}单位为 e，为 TNT 转移给 RDX 的电荷；偶极矩单位为 deb。

由表 2.16 可知，与孤立(TNT 或 RDX)分子相比，构型Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ和Ⅸ的原子电荷发生了变化。Ⅵ以 C(7)和 H(20)变化较大，分别均失去和得到 0.019e 的电荷；Ⅶ以 O(37)变化较大，获得 0.024e 的电荷；Ⅷ以 O(15)变化较大，获得 0.021e 的电荷；Ⅸ以 H(31)变化较大，失去 0.016e 的电荷。由表 2.17 中 Q_{CT}可知，HF/STO-3G* 水平计算的 TNT 与 RDX 间的电荷转移与 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平基本一致，即对构型Ⅵ～Ⅸ电荷均由 TNT 转移给 RDX。

2.5.4　(TNT + RDX)体系的总能量和相互作用能

HF/STO-3G* 和 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平计算的 TNT + RDX 的总能量、分子间相互作用能、电荷转移和偶极矩列于表 2.17。由表 2.17 可知，对于构型Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ和Ⅸ，HF/STO-3G* 水平计算的 $\Delta E(\mathrm{HF})_C$ 分别为 −6.85、−9.83、−10.70和 −4.55 $kJ \cdot mol^{-1}$，而 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平计算的$\Delta E(\mathrm{HF})_C$分别为 −26.45、−28.46、−23.89 和 −18.11 $kJ \cdot mol^{-1}$，两种水平的计算结果相差较大，前者计算水平较低。在 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平上，由表 2.17 中 E(HF)和 $\Delta E(\mathrm{HF})_C$ 可知，TNT + RDX 以Ⅶ和Ⅷ两种构型较为稳定，经色散能校正相关相互作用能得到 TNT 与 RDX 的最大结合能[$-\Delta E_C$]为 60.68$kJ \cdot mol^{-1}$。

2.6 TATB与小分子和相关高分子链模型物的相互作用

由于高聚物黏结炸药(PBX)具有安全性能好、机械强度大和易加工成型等优点,故而在现代军事、深井探矿等领域获得广泛应用[48,51~53]。PBX研制的关键在于选择与基炸药黏结强度大的高分子材料,通常经大量预选配方的力学和界面等性能的实测加以筛选[54~56]。早期用酸碱、扩散和界面理论等解释PBX中炸药与高分子材料间的相互作用[57,58],近来已见有用分子动力学进行研究的报道[59]。

TATB是公认的高能钝感炸药[60],寻找与其结合能大的高分子材料对提高某些武器性能具有重要意义。密度泛函理论(DFT)方法因考虑了电子相关,精确度高,加之节省机时和容量,已被用来研究非色散体系的分子间相互作用[61,62];本节用其中B3LYP方法,取3-21G* 基组分别计算TATB与小分子甲烷和二氟甲烷的混合体的构型和结合能。半经验MO-PM3方法对于较大系列体系使用效果较好,这里用于研究TATB与$\{CUV—CXY\}_n$(U, V, X, Y = H; U = F, V, X, Y = H; U, V = F, X, Y = H; U, V, X = F, Y = H; U, V, X, Y = F; U, V, X = F, Y = Cl)混合体系的结构和能量。结果表明,运用量子化学方法模拟计算炸药分子与高分子链间的相互作用,为优选高聚物黏结剂提供了有益的启示。

2.6.1 计算方法

在B3LYP/3-21G* 水平上,先对TATB、CH_4 和 CH_2F_2 孤立分子进行全几何参数优化;然后用Chem3D软件组合得到TATB + CH_4 和 TATB + CH_2F_2 混合体系的各种可能稳定构型,并先后在HF/3-21G* 和B3LYP/3-21G* 水平上优化分子间坐标;最后对B3LYP/3-21G* 优化得到的构型进行自然键轨道(NBO)分析。用PM3方法优化由Chem3D软件组合得到的TATB + $\{CUV—CXY\}_n$(端基以H原子饱和)混合体系的构型,在优化构型下经SCF计算求得电子结构。收敛精度取程序设定值。分子间相互作用能和相关相互作用能(ΔE^{COR})分别由式(1.13)和式(1.15)求得。

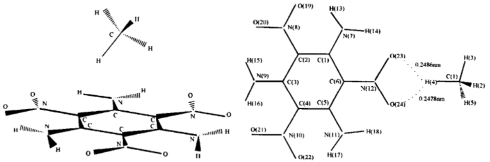
2.6.2 TATB与CH_4的相互作用

TATB和CH_4分子的B3LYP/3-21G* 全优化几何参数见表2.18。由表2.18中TATB的二面角可见,TATB为典型平面分子。参照文献[63],TATB和CH_4视为刚性分子,在HF/3-21G* 水平上优化TATB + CH_4 的分子间坐标求得Ⅰ和Ⅱ两种较为稳定的构型(图2.8);接着用B3LYP/3-21G* 法优化Ⅰ和Ⅱ的分子间坐标,结果Ⅰ也收敛为Ⅱ,其最小分子间距为0.2478 nm(参见图2.8中Ⅱ)。

表 2.18　B3LYP/3-21G* 水平上 TATB、CH_4 和 CH_2F_2 的全优化几何参数①

TATB				CH_4	CH_2F_2
$r_{2\text{-}1}=0.1441$	$\theta_{8\text{-}2\text{-}1}=119.57$	$\theta_{9\text{-}3\text{-}2\text{-}1}=179.99$	$\theta_{17\text{-}11\text{-}5\text{-}6}=180.00$	$r_{2\text{-}1}=0.1093$	$r_{2\text{-}1}=0.1093$
$r_{7\text{-}1}=0.1323$	$\theta_{13\text{-}7\text{-}1}=115.20$	$\theta_{10\text{-}4\text{-}3\text{-}2}=-179.98$	$\theta_{18\text{-}11\text{-}5\text{-}6}=0.00$	$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}=109.47$	$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}=109.47$
$r_{8\text{-}2}=0.1416$	$\theta_{19\text{-}8\text{-}2}=121.39$	$\theta_{11\text{-}5\text{-}4\text{-}3}=179.99$	$\theta_{19\text{-}8\text{-}2\text{-}1}=0.13$	$\theta_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}=-120.00$	$\theta_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}=-120.00$
$r_{13\text{-}7}=0.1033$	$\theta_{4\text{-}3\text{-}2\text{-}1}=-0.02$	$\theta_{12\text{-}6\text{-}1\text{-}7}=0.01$	$\theta_{20\text{-}8\text{-}2\text{-}1}=-179.88$	$\theta_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}=120.00$	$\theta_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}=120.00$
$r_{19\text{-}8}=0.1314$	$\theta_{5\text{-}4\text{-}3\text{-}2}=0.03$	$\theta_{13\text{-}7\text{-}1\text{-}2}=-0.06$	$\theta_{21\text{-}10\text{-}4\text{-}3}=0.02$		
$\theta_{3\text{-}2\text{-}1}=120.86$	$\theta_{6\text{-}1\text{-}2\text{-}3}=-0.01$	$\theta_{14\text{-}7\text{-}1\text{-}2}=179.97$	$\theta_{22\text{-}10\text{-}4\text{-}3}=-179.98$		
$\theta_{4\text{-}3\text{-}2}=119.14$	$\theta_{7\text{-}1\text{-}2\text{-}3}=180.00$	$\theta_{15\text{-}9\text{-}3\text{-}4}=179.96$	$\theta_{23\text{-}12\text{-}6\text{-}1}=0.02$		
$\theta_{7\text{-}1\text{-}2}=120.43$	$\theta_{8\text{-}2\text{-}1\text{-}6}=180.00$	$\theta_{16\text{-}9\text{-}3\text{-}4}=-0.02$	$\theta_{24\text{-}12\text{-}6\text{-}1}=-179.99$		

① 键长的单位为 nm，键角和二面角的单位均为°。



I　　　　　　　　　　Ⅱ

图 2.8　TATB + CH_4 复合物的优化构型

B3LYP/3-21G*、B3LYP/4-31G*//B3LYP/3-21G*、B3LYP/6-31G*//B3LYP /3-21G* 和 B3LYP/6-311G*//B3LYP/3-21G* 水平计算的总能量(E)、分子间相互作用能和偶极矩列于表 2.19，其中 ΔE_C 为经 Boys-Bernardi 方法校正 BSSE 后的分子间相互作用能。由表 2.19 可见，在 B3LYP/3-21G* 水平上，TATB 与 CH_4 的分子间相互作用能经 BSSE 校正后，由 -19.19 变为 $-2.33\ kJ\cdot mol^{-1}$，说明在此水平 BSSE 很大。在 B3LYP/4-31G*//B3LYP/3-21G*、B3LYP/6-31G*//B3LYP/3-21G* 和 B3LYP/6-311G*//B3LYP/3-21G* 水平，ΔE_C 的计算值分别为 -4.00、-4.04 和 $-4.05\ kJ\cdot mol^{-1}$，基本相等。B3LYP/4-31G*//B3LYP/3-21G* 的 BSSE 几乎为 0，而 B3LYP/6-31G*//B3LYP/3-21G* 和 B3LYP/6-311G*//B3LYP/3-21G* 水平的 BSSE 略负。

表 2.19　TATB + CH_4 体系的总能量、相互作用能和偶极矩的计算结果①

水平	结构	E	ΔE	ΔE_C	偶极矩
B3LYP/3-21G*	TATB	−2641826.80			0.00
	CH_4	−105811.86			0.00
	Ⅱ	−2747657.85	−19.19	−2.33	0.91
B3LYP/4-31G*//B3LYP/3-21G*	Ⅱ	2760252.60	−4.53	−4.00	0.73
B3LYP/6-31G*//B3LYP/3-21G*	Ⅱ	2762882.15	−2.39	−4.04	0.69
B3LYP/6-311G*//B3LYP/3-21G*	Ⅱ	2763574.66	−1.55	−4.05	0.71

① 能量的单位为 $kJ\cdot mol^{-1}$，偶极矩的单位为 deb。

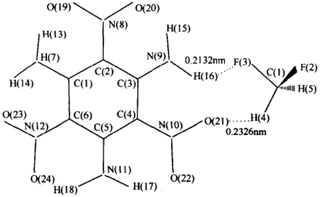
从 B3LYP/3-21G* 水平上的 NBO 分析，求得在构型Ⅱ中由 TATB 转移给 CH_4 的电荷为 0.022e。NBO 的电子占据数见表 2.20。由表 2.20 可见，TATB 与 CH_4 形成混合体系（Ⅱ）后，TATB 的 C(6)—N(12) 成键轨道上的占据数增加 0.004，C(6)—N(12) 反键轨道占据数减少 0.007，而 O(23) 和 O(24) 的孤对(1) 的电子占据数均减少 0.005，孤对(2) 的电子占据数均减少 0.002；CH_4 的 C(1)—H(4) 反键轨道上的占据数增加 0.016，其余自然键轨道的电子占据数没有变化。构型Ⅱ中 TATB 与 CH_4 间的电荷转移主要发生在 O(23) 和 O(24) 孤对电子与C(1)—H(4) 反键轨道之间。

表 2.20　B3LYP/3-21G* 水平上 TATB 和 CH_4 的一些自然键轨道的电子占据数

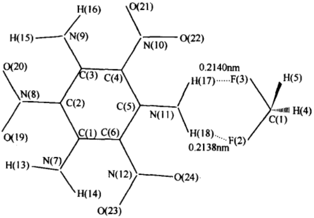
TATB 的 NBOs	占据数		CH_4 的 NBOs	占据数	
	孤立 TATB	Ⅱ		孤立 CH_4	Ⅱ
C(6)—N(12) 键	1.727	1.731	C(1)—H(2) 键	1.999	1.999
N(12)—O(23) 键	1.994	1.994	C(1)—H(3) 键	1.999	1.999
N(12)—O(24) 键	1.994	1.993	C(1)—H(4) 键	1.999	1.999
O(23)孤对(1)	1.973	1.968	C(1)—H(5) 键	1.999	1.999
O(23)孤对(2)	1.854	1.852	C(1)—H(2)反键	0.001	0.001
O(24)孤对(1)	1.973	1.968	C(1)—H(3)反键	0.001	0.001
O(24)孤对(2)	1.854	1.852	C(1)—H(4)反键	0.001	0.017
C(6)—N(12)反键	0.779	0.772	C(1)—H(5)反键	0.001	0.001
N(12)—O(23)反键	0.058	0.058			
N(12)—O(24)反键	0.058	0.058			

2.6.3　TATB 与 CH_2F_2 的相互作用

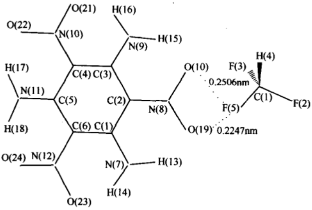
CH_2F_2 分子的 B3LYP/3-21G* 全优化几何参数也列于表 2.18。在 HF/3-21G* 水平上优化 TATB + CH_2F_2 的分子间坐标后得到Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ三种构型。对此三种构型的分子间坐标再在 B3LYP/3-21G* 水平上进行优化，得到的分子间距离标于图 2.9 中。由图中分子间距离可知，构型Ⅲ中存在 H…F 和 O…H 弱分子间氢键，构型Ⅳ中存在 H…F 弱分子间氢键，构型Ⅴ中存在 O…H 弱分子间氢键。



Ⅲ



Ⅳ



Ⅴ

图 2.9 TATB + CH_2F_2 的优化构型和原子编号

B3LYP/3-21G*、B3LYP/4-31G*//B3LYP/3-21G*、B3LYP/6-31G*//B3LYP/3-2G*和 B3LYP/6-311G*//B3LYP/3-21G*水平下计算的总能量(E)、分子间相互作用能和偶极矩列于表 2.21,其中 ΔE_C 为校正 BSSE 后的分子间相互作用能。比较 ΔE 和 ΔE_C 可知,由 B3LYP 法计算 TATB 与 CH_2F_2 之间的结合能必须进行 BSSE 校正,这不仅极大地影响结合能数值,而且导致各构型结合能排序颠倒。如在 B3LYP/3-21G*水平上,未经 BSSE 校正的 $-\Delta E$ 排序为Ⅲ≈Ⅳ>Ⅴ,而经 BSSE 校正后 $-\Delta E_C$ 排序变为Ⅲ≈Ⅴ>Ⅳ。此外,从表中可以看出,随基组的增大,BSSE 呈减小趋势。在 B3LYP/6-311G*//B3LYP /3-21G*水平上,TATB 与 CH_2F_2 间的最大结合能[$-\Delta E_C$]为 4.62 kJ·mol^{-1}。

表 2.21　TATB + CH_2F_2 的总能量、相互作用能和偶极矩的 B3LYP 计算结果

水平	结构	E	ΔE	ΔE_C	偶极矩
B3LYP/3-21G*	TATB	-2641826.80			0.00
	CH_2F_2	-624007.42			1.94
	Ⅲ	-3265871.79	-37.57	-4.53	1.90
	Ⅳ	-3265872.09	-37.87	-1.98	3.34
	Ⅴ	-3265864.92	-30.70	-4.59	3.04
B3LYP/4-31G*//	Ⅲ	-3280816.94	-18.95	-2.82	1.82
B3LYP/3-21G*	Ⅳ	-3280815.97	-17.98	-2.83	3.13
	Ⅴ	-3280811.16	-13.18	-2.72	2.76
B3LYP/6-31G*//	Ⅲ	-3283934.94	-16.43	-3.23	1.83
B3LYP/3-21G*	Ⅳ	-3283932.94	-14.43	-2.63	3.12
	Ⅴ	-3283929.50	-10.98	-2.85	2.74
B3LYP/6-311G*//	Ⅲ	-3284804.73	-14.72	-4.62	1.95
B3LYP/3-21G*	Ⅳ	-3284797.53	-7.52	-3.46	3.24
	Ⅴ	-3284801.77	-11.76	-4.28	2.95

对 B3LYP/3-21G*优化构型进行 NBO 分析,求得在构型Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ中由 TATB 转移给 CH_2F_2 的电荷分别为 -0.015、-0.038 和 0.028e,表明 TATB 与 CH_2F_2 子体系间存在较大的电荷转移。将 NBO 的电子占据数列于表 2.22。比较孤立分子(TATB 和 CH_2F_2)与混合体系(Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ)的 NBO 的电子占据数发现,在构型Ⅲ中,TATB 子体系的 N(9)—H(16)反键轨道的占据数增加 0.014, C(3)—N(9)反键轨道的占据数减小 0.014,而子体系 CH_2F_2 的 F(3)孤对电子(2)占据数减少 0.014,其他自然键轨道电子占据数变化较小;参见图 2.9 Ⅲ可见,Ⅲ中子体系间电荷转移主要发生在 N(9)—H(16)反键轨道与 F(3)孤对电子之间。参见表 2.22 和图 2.9 (Ⅳ和Ⅴ),根据类似分析可知,对于混合体系Ⅳ的形成,电荷主要发生在 F(2)和 F(3)孤对电子分别向 N(11)—H(18)和 N(11)—H(17)反键轨

道转移，而Ⅴ的形成则伴随有O(19)孤对电子向C(1)—H(5)反键轨道转移电荷。

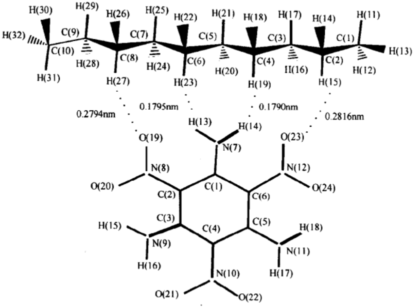
表2.22　TATB和CH_2F_2的NBO轨道占据数

TATB的NBO	占据数				CH_2F_2的NBO	占据数			
	孤立	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ		孤立	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
C(2)—N(8)键	1.727	1.727	1.731	1.738	C(1)—F(2)键	1.996	1.996	1.995	1.996
C(3)—N(9)键	1.963	1.961	1.964	1.963	C(1)—F(3)键	1.996	1.995	1.995	1.996
C(4)—N(10)键	1.727	1.735	1.728		C(1)—H(4)键	1.996	1.995	1.996	1.996
C(5)—N(11)键	1.963	1.963	1.961	1.963	C(1)—H(5)键	1.996	1.995	1.996	1.996
N(8)—O(19)键	1.994	1.994	1.994	1.993	F(2)孤对(1)	1.994	1.994	1.988	1.994
N(8)—O(20)键	1.994	1.994	1.994	1.994	F(2)孤对(2)	1.966	1.968	1.968	1.968
N(9)—H(15)键	1.987	1.986	1.987	1.987	F(2)孤对(3)	1.918	1.917	1.912	1.919
N(9)—H(16)键	1.987	1.986	1.987	1.987	F(3)孤对(1)	1.994	1.990	1.988	1.994
N(10)—O(21)键	1.994	1.994	1.994	1.994	F(3)孤对(2)	1.966	1.952	1.968	1.968
N(10)—O(22)键	1.994	1.994	1.994	1.994	F(3)孤对(3)	1.918	1.923	1.912	1.920
N(11)—H(17)键	1.987	1.987	1.986	1.987	C(1)—F(2)反键	0.072	0.068	0.070	0.076
N(11)—H(18)键	1.987	1.987	1.986	1.987	C(1)—F(3)反键	0.072	0.075	0.070	0.073
O(19)孤对(1)	1.973	1.973	1.973	1.964	C(1)—H(4)反键	0.039	0.042	0.037	0.040
O(19)孤对(2)	1.854	1.854	1.854	1.853	C(1)—H(5)反键	0.039	0.038	0.037	0.050
O(20)孤对(1)	1.973	1.973	1.973	1.969					
O(20)孤对(2)	1.854	1.855	1.854	1.855					
O(21)孤对(1)	1.973	1.966	1.973	1.973					
O(21)孤对(2)	1.854	1.859	1.854	1.854					
O(22)孤对(1)	1.973	1.973	1.973	1.973					
O(22) 孤对(2)	1.854	1.854	1.855	1.854					
C(2)—N(8) 反键	0.779	0.779	0.776	0.761					
C(3)—C(4) 反键	0.027	0.027	0.027	0.026					
C(3)—N(9) 反键	0.459	0.445	0.462	0.455					
C(4)—N(10) 反键	0.779	0.768	0.779						
C(5)—N(11) 反键	0.459	0.459	0.445	0.455					
N(8)—O(19) 反键	0.058	0.058	0.058	0.059					
N(8)—O(20) 反键	0.058	0.058	0.058	0.057					
N(9)—H(15) 反键	0.089	0.088	0.089	0.086					
N(9)—H(16) 反键	0.089	0.103	0.090	0.089					
N(10)—O(21) 反键	0.058	0.061	0.059	0.058					
N(10)—O(22) 反键	0.058	0.058	0.057	0.058					
N(11)—H(17) 反键	0.089	0.089	0.101	0.089					
N(11)—H(18) 反键	0.089	0.089	0.101	0.089					

2.6.4 TATB 与$\!\left[\!\!\text{CUV}-\text{CXY}\!\!\right]_n$的相互作用

1. TATB 与$\left[\!\!\text{CH}_2\text{—CH}_2\!\!\right]_n$($n=1, 2, 3, 4, 5$)的相互作用

在计算炸药分子与线型高聚物链间的结合能时，n 取值越大，所需机时越多，耗费越大，对计算机容量和速度要求也增高。但化学直觉和计算结果表明，当重复度 n 由 1 增大到某一值时，结合能将趋于稳定。由表 2.23 可见，随 n 由 1 增至 5，TATB 与$\left[\!\!\text{CH}_2\text{—CH}_2\!\!\right]_n$的相互作用能逐渐增大并趋于定值。因 n 为 5 比 n 为 4 时的 $-\Delta E$ 仅大 2.63 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，故而模拟线型$\left[\!\!\text{CH}_2\text{—CH}_2\!\!\right]_n$与 TATB 相互作用能时，取 $n=5$ 即可。TATB + 正癸烷的优化构型和几何参数分别见图 2.10 和表 2.24。此外，由表 2.23 还可见，色散能 ΔE_D 在总的结合能中所占比例很大，如 TATB + 正癸烷的 ΔE_D 为其 ΔE 的 78%。这说明色散能校正是必要的。



VI

图 2.10 TATB + *n*-Decane 复合物的优化构型和原子编号

由图 2.10 可见，TATB 与正癸烷间经 TATB 的 H(13)、H(14)、O(19)和 O(23)分别与正癸烷的 H(23)、H(19)、H(27)和 H(15)接触而发生作用。由表 2.24 可见，TATB 与正癸烷作用后，子体系 TATB 的 $r_{13\text{-}7}$和 $r_{14\text{-}7}$均增长 0.8pm，$r_{12\text{-}6}$减小 0.4 pm；子体系正癸烷的 $r_{19\text{-}4}$和 $r_{23\text{-}6}$均增长 0.5pm，其余 C—C 和 C—H 键长变化不明显。

表 2.23　TATB + $\left[CH_2-CH_2 \right]_n$ 总能量、相互作用能和偶极矩的 PM3 计算结果①

结构	E(PM3)	ΔE(PM3)	ΔE_D	ΔE	偶极矩
TATB	−45.23				0.07
乙烷(n = 1)	−76.02				0.00
正丁烷(n = 2)	−121.88				0.00
正己烷(n = 3)	−167.39				0.00
正辛烷(n = 4)	−212.90				0.00
正癸烷(n = 5)	−258.41				0.00
TATB + 乙烷	−124.18	−2.93	−7.24	−10.17	0.12
TATB + 正丁烷	−173.32	−6.21	−16.28	−22.49	0.14
TATB + 正己烷	−220.31	−7.69	−25.34	−33.03	0.08
TATB + 正辛烷	−265.76	−7.63	−26.01	−33.64	0.07
TATB + 正癸烷	−311.71	−8.07	−28.20	−36.27	0.10

① E(PM3)、ΔE(PM3)、ΔE_D 和 ΔE 的单位均为 $kJ \cdot mol^{-1}$，偶极矩的单位为 deb。

表 2.24　正癸烷和 TATB 的一些几何参数的 PM3 全优化结果①

参数	TATB		参数	n-Decane	
	孤立	Ⅵ		孤立	Ⅵ
$r_{2\text{-}1}$	0.1436	0.1435	$r_{4\text{-}3}$	0.1520	0.1520
$r_{3\text{-}2}$	0.1436	0.1437	$r_{5\text{-}4}$	0.1520	0.1520
$r_{6\text{-}5}$	0.1437	0.1436	$r_{6\text{-}5}$	0.1520	0.1520
$r_{7\text{-}1}$	0.1360	0.1358	$r_{7\text{-}6}$	0.1520	0.1520
$r_{8\text{-}2}$	0.1455	0.1455	$r_{16\text{-}3}$	0.1109	0.1109
$r_{12\text{-}6}$	0.1457	0.1453	$r_{19\text{-}4}$	0.1109	0.1114
$r_{13\text{-}7}$	0.1003	0.1011	$r_{20\text{-}5}$	0.1109	0.1109
$r_{14\text{-}7}$	0.1003	0.1011	$r_{23\text{-}6}$	0.1109	0.1114
$r_{20\text{-}8}$	0.1226	0.1226	$r_{24\text{-}7}$	0.1109	0.1109
$r_{19\text{-}8}$	0.1226	0.1226	$\theta_{4\text{-}3\text{-}2}$	111.41	111.43
$\theta_{1\text{-}2\text{-}3}$	118.71	118.82	$\theta_{5\text{-}4\text{-}3}$	111.33	111.27
$\theta_{7\text{-}1\text{-}2}$	119.33	120.61	$\theta_{6\text{-}5\text{-}4}$	111.33	111.78
$\theta_{8\text{-}2\text{-}3}$	120.65	120.45	$\theta_{7\text{-}6\text{-}5}$	111.33	111.24
$\theta_{12\text{-}6\text{-}5}$	120.47	120.64	$\theta_{8\text{-}7\text{-}6}$	111.32	111.37
$\theta_{13\text{-}7\text{-}1}$	119.00	120.84	$\theta_{9\text{-}8\text{-}7}$	111.41	111.33
$\theta_{14\text{-}7\text{-}1}$	119.52	120.24	$\theta_{16\text{-}3\text{-}2}$	109.89	109.93
$\theta_{16\text{-}9\text{-}3}$	119.55	119.02	$\theta_{19\text{-}4\text{-}3}$	109.96	109.79
$\theta_{19\text{-}8\text{-}2}$	120.51	120.71	$\theta_{20\text{-}5\text{-}4}$	109.96	110.02
$\theta_{20\text{-}8\text{-}2}$	120.51	120.71	$\theta_{23\text{-}6\text{-}5}$	109.96	110.25
$\theta_{23\text{-}12\text{-}6}$	120.75	120.46	$\theta_{24\text{-}7\text{-}6}$	109.96	109.92
$\theta_{24\text{-}12\text{-}6}$	120.62	120.59			

① 键长的单位为 nm，键角的单位为°。

由表 2.25 可见，TATB 与正癸烷作用后，TATB 和正癸烷的原子 Mulliken 电荷发生了变化。对于子体系 TATB，C(1)和 C(2)均失去 0.009e 的电荷，H(13)和 H(14)分别失去 0.012 和 0.006e 的电荷，而 C(6)得到 0.013e 的电荷；对于子体系正癸烷，C(2)和 C(8)分别得到 0.013e 和 0.014e 的电荷，H(19)和 H(23)分别得到

0.021e 和 0.020e 的电荷，而 H(15)和 H(27)分别失去 0.024e 和 0.025e 的电荷。总体上，子体系正癸烷转移给子体系 TATB 的电荷为 0.002e，二者间电荷转移很小。这不同于 TATB 和 CH_4 间存在较强的电荷转移，归因于相互作用体系增大和计算方法不同。

表 2.25　正癸烷和 TATB 的 Mulliken 原子电荷(e)的 PM3 计算结果

原子	TATB		原子	*n*-Decane		原子	*n*-Decane	
	孤立	Ⅵ		孤立	Ⅵ		孤立	Ⅵ
C(1)	0.261	0.270	C(1)	−0.305	−0.303	H(25)	0.119	0.118
C(2)	−0.766	−0.757	C(2)	−0.235	−0.248	H(26)	0.119	0.117
C(3)	0.261	0.262	C(3)	−0.239	−0.235	H(27)	0.119	0.144
C(4)	−0.756	−0.756	C(4)	−0.237	−0.230	H(28)	0.116	0.115
C(5)	0.261	0.262	C(5)	−0.238	−0.246	H(29)	0.116	0.113
C(6)	−0.756	−0.769	C(6)	−0.238	−0.229	H(30)	0.103	0.102
N(7)	0.011	−0.009	C(7)	−0.237	−0.233	H(31)	0.103	0.108
N(8)	1.389	1.386	C(8)	−0.239	−0.253	H(32)	0.103	0.100
N(9)	0.011	0.011	C(9)	−0.235	−0.231			
N(10)	1.386	1.386	C(10)	−0.305	−0.307			
N(11)	0.011	0.010	H(11)	0.103	0.100			
N(12)	1.385	1.390	H(12)	0.103	0.100			
H(13)	0.190	0.202	H(13)	0.103	0.104			
H(14)	0.193	0.199	H(14)	0.116	0.118			
H(15)	0.190	0.191	H(15)	0.116	0.140			
H(16)	0.193	0.192	H(16)	0.119	0.116			
H(17)	0.191	0.193	H(17)	0.119	0.119			
H(18)	0.191	0.190	H(18)	0.118	0.124			
O(19)	−0.643	−0.642	H(19)	0.119	0.098			
O(20)	−0.643	−0.642	H(20)	0.119	0.118			
O(21)	−0.639	−0.642	H(21)	0.119	0.124			
O(22)	−0.641	−0.639	H(22)	0.119	0.122			
O(23)	−0.639	−0.646	H(23)	0.119	0.099			
O(24)	−0.641	−0.644	H(24)	0.118	0.118			

2. TATB 与 $\text{-}[CF_2\text{—}CH_2]_n\text{-}$ ($n=1,2,3,4,5$) 的相互作用

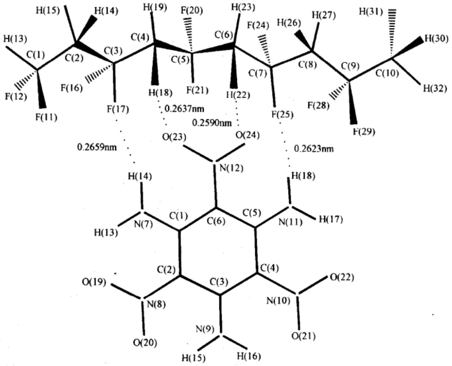
TATB 与 $\text{-}[CF_2\text{—}CH_2]_n\text{-}$ 的分子间相互作用能见表 2.26。由表 2.26 可见，随着重复度 n 由 1 增至 5，TATB 与 $\text{-}[CF_2\text{—}CH_2]_n\text{-}$ 的相互作用能逐渐增大并趋于稳定，n 为 5 比 n 为 4 时的 $-\Delta E$ 仅大 2.19 $kJ \cdot mol^{-1}$。这表明在 $\text{-}[CF_2\text{—}CH_2]_n\text{-}$ 与 TATB 相互作用中，1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十氟癸烷(n 为 5，以下简称十氟癸烷)可近似代表线型聚偏二氟乙烯链，相应的 TATB + 十氟癸烷的优化构型、优化构型下的几何参数及原子 Mulliken 电荷分别见图 2.11、表 2.27 及表 2.28。此外，由表 2.26 还可见，ΔE_D 与 ΔE(PM3)相当(如 TATB + 十氟癸烷的

$\Delta E_D/\Delta E$(PM3)为 1.07),这说明色散能对 TATB 与聚偏二氟乙烯链间的相互作用能贡献很大。

表 2.26 TATB + $\text{-[}CF_2-CH_2\text{]-}_n$ 的总能量、相互作用能和偶极矩的计算结果①

结构	E(PM3)	ΔE(PM3)	ΔE_D	ΔE	偶极矩
TATB	-45.23				0.07
1,1-二氟乙烷($n=1$)	-468.51				0.83
1,1,3,3-四氟丁烷($n=2$)	-911.76				1.61
1,1,3,3,5,5-六氟己烷($n=3$)	-1352.88				2.28
1,1,3,3,5,5,7,7-八氟辛烷($n=4$)	-1790.69				3.18
1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十氟癸烷($n=5$)	-2232.18				3.81
TATB+1,1-二氟乙烷	-523.20	-9.46	-10.75	-20.21	0.88
TATB+1,1,3,3-四氟丁烷	-971.32	-14.33	-15.32	-29.65	1.55
TATB+1,1,3,3,5,5-六氟己烷	-1416.42	-18.31	-18.70	-37.01	2.23
TATB+1,1,3,3,5,5,7,7-八氟辛烷	-1860.56	-24.64	-26.15	-50.79	3.02
TATB+1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十氟癸烷	-2302.97	-25.56	-27.42	-52.98	3.76

①能量的单位均为 $kJ \cdot mol^{-1}$,偶极矩的单位为 deb。



Ⅶ

图 2.11 TATB+十氟癸烷的优化构型和原子编号

表 2.27 十氟癸烷和 TATB 的部分几何参数的 PM3 全优化结果①

参数	十氟癸烷		参数	TATB	
	孤立	Ⅶ		孤立	Ⅶ
$r_{4\text{-}3}$	1.555	1.553	$r_{6\text{-}5}$	1.437	1.439
$r_{5\text{-}4}$	1.555	1.554	$r_{7\text{-}1}$	1.360	1.355
$r_{6\text{-}5}$	1.555	1.554	$r_{11\text{-}5}$	1.361	1.354
$r_{7\text{-}6}$	1.555	1.552	$r_{12\text{-}6}$	1.457	1.440
$r_{17\text{-}3}$	1.361	1.362	$r_{13\text{-}7}$	1.003	1.002
$r_{18\text{-}4}$	1.107	1.109	$r_{14\text{-}7}$	1.003	1.003
$r_{20\text{-}5}$	1.362	1.362	$r_{17\text{-}11}$	1.003	1.002
$r_{21\text{-}5}$	1.358	1.360	$r_{18\text{-}11}$	1.003	1.003
$r_{22\text{-}6}$	1.107	1.109	$r_{23\text{-}12}$	1.226	1.230
$r_{23\text{-}6}$	1.106	1.106	$r_{24\text{-}12}$	1.226	1.230
$r_{29\text{-}9}$	1.363	1.366	$\theta_{6\text{-}5\text{-}4}$	120.25	119.80
$\theta_{4\text{-}3\text{-}2}$	109.83	109.91	$\theta_{7\text{-}1\text{-}2}$	119.33	120.89
$\theta_{5\text{-}4\text{-}3}$	111.83	111.86	$\theta_{11\text{-}5\text{-}4}$	119.84	120.87
$\theta_{6\text{-}5\text{-}4}$	110.09	110.01	$\theta_{12\text{-}6\text{-}5}$	120.47	120.67
$\theta_{7\text{-}6\text{-}5}$	111.84	111.86	$\theta_{13\text{-}7\text{-}1}$	119.00	119.98
$\theta_{8\text{-}7\text{-}6}$	109.67	109.86	$\theta_{14\text{-}7\text{-}1}$	119.52	119.45
$\theta_{17\text{-}3\text{-}2}$	111.00	110.80	$\theta_{17\text{-}11\text{-}5}$	119.03	120.20
$\theta_{18\text{-}4\text{-}3}$	109.02	108.90	$\theta_{18\text{-}11\text{-}5}$	119.03	119.62
$\theta_{20\text{-}5\text{-}4}$	110.80	111.17	$\theta_{23\text{-}12\text{-}6}$	120.75	121.17
$\theta_{21\text{-}5\text{-}4}$	111.30	111.17	$\theta_{24\text{-}12\text{-}6}$	120.62	121.13
$\theta_{22\text{-}6\text{-}5}$	109.86	109.95			
$\theta_{23\text{-}6\text{-}5}$	109.32	109.45			
$\theta_{25\text{-}7\text{-}6}$	111.13	111.37			
$\theta_{29\text{-}9\text{-}8}$	110.70	110.78			

① 键长的单位为 nm，键角的单位为°。

由图 2.11 可知，TATB 与十氟癸烷间经 TATB 的 H(14)、H(18)、O(23)和 O(24)分别与十氟癸烷的 F(17)、H(18)、H(22)和 F(25)接触而发生作用。由表 2.27 可见，在混合体系中，子体系 TATB 的 $r_{23\text{-}12}$和 $r_{24\text{-}12}$均增长 0.4pm，$r_{7\text{-}1}$、$r_{11\text{-}15}$和 $r_{12\text{-}6}$分别减小 0.5、0.7 和 1.7pm；而子体系十氟癸烷的各键长变化较小。

由表 2.28 可见，TATB 与十氟癸烷作用后，TATB 和十氟癸烷的原子上 Mulliken 电荷发生了变化。与孤立分子的原子电荷相比，对于子体系 TATB，C(6)、O(23)和 O(24)分别得到 0.012、0.030 和 0.027e 的电荷，而 N(7)、N(11)和N(12)分别失去 0.030、0.033 和 0.010e 的电荷；对于子体系十氟癸烷，H(18)和H(22)分别失去 0.030 和 0.031e 的电荷，F(17)和 F(21)均得到 0.010e 的电荷。总体上，子体系 TATB 的总电荷为 0.000e，子体系间几未发生电荷转移。这不同于 TATB 和 CH_4 间存在较强的电荷转移，也可归因于相互作用体系增大和计算方法不同。

表 2.28 PM3 法计算的十氟癸烷和 TATB 的 Mulliken 原子电荷(e)

原子	TATB		原子	十氟癸烷		原子	十氟癸烷	
	孤立	Ⅶ		孤立	Ⅶ		孤立	Ⅶ
C(1)	0.261	0.256	C(1)	0.165	0.163	F(25)	−0.130	−0.144
C(2)	−0.766	−0.759	C(2)	−0.390	−0.390	H(26)	0.175	0.186
C(3)	0.261	0.267	C(3)	0.282	0.283	H(27)	0.182	0.183
C(4)	−0.756	−0.759	C(4)	−0.386	−0.399	F(28)	−0.137	−0.139
C(5)	0.261	0.255	C(5)	0.284	0.283	F(29)	−0.144	−0.153
C(6)	−0.756	−0.768	C(6)	−0.387	−0.402	H(30)	0.137	0.139
N(7)	0.011	0.041	C(7)	0.283	0.285	H(31)	0.142	0.144
N(8)	1.389	1.386	C(8)	−0.389	−0.390	H(32)	0.152	0.152
N(9)	0.011	0.006	C(9)	0.266	0.264			
N(10)	1.386	1.386	C(10)	−0.388	−0.388			
N(11)	0.011	0.044	F(11)	−0.143	−0.147			
N(12)	1.385	1.395	F(12)	−0.137	−0.138			
H(13)	0.190	0.195	H(13)	0.143	0.145			
H(14)	0.193	0.191	H(14)	0.177	0.182			
H(15)	0.190	0.191	H(15)	0.181	0.182			
H(16)	0.193	0.191	F(16)	−0.131	−0.133			
H(17)	0.191	0.196	F(17)	−0.131	−0.141			
H(18)	0.191	0.193	H(18)	0.181	0.211			
O(19)	−0.643	−0.640	H(19)	0.177	0.177			
O(20)	−0.643	−0.645	F(20)	−0.136	−0.138			
O(21)	−0.639	−0.645	F(21)	−0.125	−0.135			
O(22)	−0.641	−0.640	H(22)	0.181	0.212			
O(23)	−0.639	−0.669	H(23)	0.176	0.179			
O(24)	−0.641	−0.668	F(24)	−0.130	−0.133			

3. TATB 与 $[\mathrm{CUV{-}CXY}]_n$ $(n=5)$ 的相互作用

计算所得 TATB 与 $[\mathrm{CUV{-}CXY}]_n$ $(n=5)$ 的相互作用能见表 2.29。由表 2.29 可见，TATB 与氟聚物的结合能并不随碳链上氟原子增多而增大，其中与聚偏氟乙烯和聚三氟乙烯的结合能较大，而与聚三氟氯乙烯的结合能最小。因此，在研制以 TATB 为基的 PBX 时，聚偏氟乙烯和聚三氟乙烯应引起高度重视。

总之，通过量子化学计算可较好地模拟计算炸药与高分子链间的相互作用，以丰富的几何、电荷、偶极矩、特别是结合能等重要基础性数据，对 PBX 的配方设计和研制有所助益。

表 2.29 TATB + $\text{-}[\text{CUV}-\text{CXY}]_n\text{-}$ ($n=5$)的总能量、相互作用能和偶极矩的计算结果①

结构	E(PM3)	ΔE(PM3)	ΔE_D	ΔE	偶极矩
U = H, V = H, X = H, Y = H(A)	-258.41				0.00
U = F, V = H, X = H, Y = H(B)	-1141.69				2.98
U = F, V = F, X = H, Y = H(C)	-2232.18				3.81
U = F, V = F, X = F, Y = H(D)	-3052.31				2.63
U = F, V = F, X = F, Y = F(E)	-4085.25				1.00
U = F, V = F, X = F, Y = Cl(F)	-3060.81				1.61
TATB + A	-311.71	-8.07	-28.20	-36.27	0.10
TATB + B	-1206.21	-19.29	-19.13	-38.42	3.20
TATB + C	-2302.97	-25.55	-27.42	-52.97	3.76
TATB + D	-3123.88	-26.34	-22.12	-48.46	2.15
TATB + E	-4144.84	-14.36	-19.15	-33.51	1.17
TATB + F	-3118.88	-12.84	-15.54	-28.38	1.47

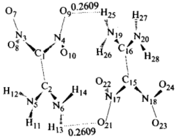
①能量的单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$，偶极矩的单位为 deb。

2.7 Fox-7 二聚体的分子间相互作用

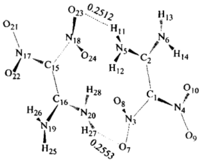
1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(diamino dinitroethylene, DADNE, 俗称 Fox-7)是近年来报道的一种新颖的钝感高能炸药(IHE)。由于其分子结构简单、性能优异，有可能被实际应用，故而备受关注[64~69]。它的气相分子的 DFT-B3LYP/6-31G* 计算表明，Fox-7 的热稳定性和前沿轨道能级差均大于其同分异构体 1,2-二氨基-1,2-二硝基乙烯[70]，因此前者更能符合 IHE 对分子性能的要求。本节用 DFT-B3LYP 方法在不同基组下计算研究 Fox-7 的二聚体，获得许多创新结果[71]。

2.7.1 几何构型

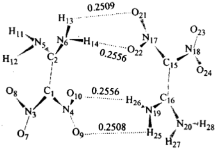
在势能面上求得 4 种 Fox-7 二聚体的稳定构型(图 2.12)。二聚体 Ⅰ 属 Ci 对称性。Ⅰ 中的 2 个子分子体系的分子平面相互平行，其投影部分重叠。二聚体 Ⅱ 与 Ⅰ 类似，接近 C_i 对称性。二聚体 Ⅲ 属 C_2 对称性。二聚体 Ⅵ 属 C_1 对称性，其结构与 Fox-7 晶体中的波浪形层状结构相一致(图 2.13 和图 2.14)。在 Ⅰ 和 Ⅱ 中，同一个子分子体系的硝基氧原子和氨基氢原子分别作为质子受体和质子给予体参与分子间相互作用。二聚体 Ⅲ 的情形与此类似，所不同的是每个硝基中的 2 个氧原子以及氨基中的 2 个氢原子均参与作用。在二聚体 Ⅳ 中，一个子分子提供 2 个质子受体，另一个子分子提供 2 个质子给予体。二聚体的部分优化几何参数列于表 2.30。Fox-7 单体属 C_2 对称性，其中每个硝基均有一个氧原子以相反的方向偏



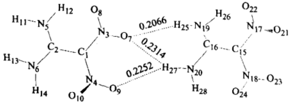
Ⅰ



Ⅱ



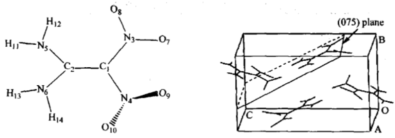
Ⅲ



Ⅵ

图 2.12 Fox-7 二聚体的优化结构及原子编号

(虚线上的数值为在 B3LYP/D95 水平下原子间距 nm)



(a) 分子结构及原子编号　　(b) 晶胞及分子平面

图 2.13　Fox-7 分子及晶胞示意图

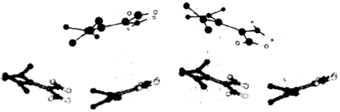


图 2.14　Fox-7 最稳定二聚体(上)及其晶体中层状分子结构(下)

离分子平面,计算结果与晶体构型相符[66]。采用不同基组所得的键长基本一致,一般说来,D95 基组所得键长比用 6-311G** 或 6-311++G** 基组所得键长略长。最小分子间间距为:Ⅰ≈Ⅱ≈Ⅲ>Ⅳ,由分子间距及分子间相互作用的氢键数目可以推测,分子间相互作用的强弱顺序为Ⅰ≈Ⅱ<Ⅲ<Ⅳ。为简单起见,表 2.30 中仅列出 B3LYP/6-311++G** 水平下单体的优化几何参数。由表 2.30 可知,在单体结合为二聚体的过程中,参与分子间相互作用的 N—O 和 N—H 键长均增加,其中二聚体Ⅳ的 N_3—O_7 键最大可增长 1.6 pm。此外,所有的 C—C 键长也有所增加。然而,在形成二聚体的过程中,所有 C—N 键的长度均缩短,并以 C—NO_2 键缩短程度最为显著。在通常高能分子中,C—NO_2 键往往为热解和起爆的引发键[1]。分子间氢键的形成使 C—NO_2 键缩短,导致感度下降。在实际的固体体系中,由于存在分子间相互作用协同效应[72~75],与二聚体相比,固体中的分子间氢键将导致 C—NO_2 键进一步增强,这对 Fox-7 的低感度起重要作用。事实上,具有强分子间氢键的体系通常较为钝感。在二聚体Ⅰ,Ⅱ和Ⅲ中,一个子分子位于另一个子分子平面的上方,参与分子间相互作用的氧原子比其在单体中更多的偏离分子平面,这有利于分子间氢键的形成。与此相反,二聚体Ⅳ中的氧原子因形成较强的分子间氢键比其在单体中较少地偏离 C—C—N 面,其中的 C_2—C_1—N_3—O_7 二面角比在单体中增加 8.1°。与二聚体Ⅰ～Ⅲ的重叠型结构不

表 2.30　Fox-7 二聚体优化几何参数①

二聚体	参数	6-311G**	D95	6-311++G**
Ⅰ	$N_4—O_9$	0.1234	0.1243	0.1231(0.1217)[a]
	$N_6—H_{13}$	0.1010	0.1013	0.1010(0.1007)
	$N_{17}—O_{21}$	0.1234	0.1243	0.1231(0.1217)
	$N_{19}—H_{25}$	0.1010	0.1013	0.1010(0.1007)
	C—C	0.1431	0.1442	0.1432(0.1422)
	$C_1—N_4$	0.1421	0.1423	0.1424(0.1436)
	$C_1—N_3$	0.1439	0.1434	0.1435(0.1436)
	$C_2—N_6$	0.1342	0.1346	0.1342(0.1345)
	$C_2—N_5$	0.1339	0.1342	0.1338(0.1345)
	$O_9\cdots H_{25}$	0.2436	0.2609	0.2547
	$O_{21}\cdots H_{13}$	0.2436	0.2609	0.2541
	$C_2—C_1—N_3—O_7$	159.0	159.5	158.0(153.7)
	$C_2—C_1—N_4—O_9$	142.9	145.4	144.7(153.8)
Ⅱ	$N_{18}—O_{23}$	0.1233	0.1243	0.1231(0.1217)
	$N_{20}—H_{27}$	0.1010	0.1013	0.1010(0.1007)
	$N_3—O_7$	0.1233	0.1243	0.1231(0.1217)
	$N_5—H_{11}$	0.1011	0.1013	0.1010(0.1007)
	C—C	0.1431	0.1443	0.1432(0.1422)
	$C_1—N_3$	0.1421	0.1423	0.1424(0.1436)
	$C_1—N_4$	0.1439	0.1434	0.1436(0.1436)
	$C_2—N_5$	0.1343	0.1346	0.1342(0.1345)
	$C_2—N_6$	0.1338	0.1342	0.1338(0.1345)
	$O_{23}\cdots H_{11}$	0.2265	0.2512	0.2545
	$O_7\cdots H_{27}$	0.2415	0.2553	0.2523
	$C_2—C_1—N_3—O_7$	143.8	146.1	145.2(153.7)
	$C_2—C_1—N_4—O_9$	158.7	159.1	157.6(153.8)
Ⅲ	$N_4—O_9$	0.1227	0.1240	0.1228(0.1217)
	$N_4—O_{10}$	0.1247	0.1260	0.1247(0.1217)
	$N_6—H_{13}$	0.1011	0.1015	0.1011(0.1007)
	$N_6—H_{14}$	0.1013	0.1017	0.1013(0.1007)
	C—C	0.1429	0.1441	0.1430(0.1422)
	$C_1—N_4$	0.1427	0.1426	0.1426(0.1436)
	$C_1—N_3$	0.1436	0.1433	0.1434(0.1436)
	$C_2—N_6$	0.1343	0.1346	0.1342(0.1345)
	$C_2—N_5$	0.1339	0.1344	0.1340(0.1345)
	$O_9\cdots H_{25}$	0.2453	0.2508	0.2540
	$O_{10}\cdots H_{26}$	0.2451	0.2556	0.2525
	$C_2—C_1—N_4—O_9$	143.9	145.8	145.1(153.8)
	$C_2—C_1—N_4—O_{10}$	−32.7	−30.5	−31.3(−23.9)
Ⅳ	$N_3—O_7$	0.1232	0.1243	0.1233(0.1217)
	$N_4—O_9$	0.1219	0.1233	0.1220(0.1217)
	$N_{19}—H_{25}$	0.1011	0.1014	0.1011(0.1007)
	$N_{20}—H_{27}$	0.1010	0.1013	0.1010(0.1007)
	C—C	0.1434	0.1446	0.1434(0.1422)
	$C_1—N_3$	0.1419	0.1419	0.1417(0.1436)
	$C_{15}—N_{18}$	0.1433	0.1429	0.1432(0.1436)
	$C_{16}—N_{19}$	0.1339	0.1342	0.1340(0.1345)
	$O_7\cdots H_{25}$	0.2049	0.2066	0.2048
	$O_7\cdots H_{27}$	0.2316	0.2314	0.2328
	$O_9\cdots H_{27}$	0.2274	0.2252	0.2296
	$C_2—C_1—N_3—O_7$	160.0	160.5	161.8(153.7)
	$C_2—C_1—N_4—O_9$	152.3	154.2	150.1(153.8)

① 键长单位为 nm，键角和二面角单位为°；括号中的数值为单体的优化几何参数。

同，Ⅳ为波浪形结构，其 $C_2—C_1—N_3—O_7$ 二面角的变化也是因形成氢键的需要。由于 Fox-7 晶体中以Ⅳ作为其最基本的构型，可以推测，在 Fox-7 固相中因存在分子间相互作用协同效应[72~75]，其硝基氧原子比在Ⅳ中更少地偏离 C—C—N 面。实际上，固相中的硝基氧原子比在二聚体中更加接近 C—C—N 面，其C—C—N—O二面角为 171°[66]。

2.7.2　振动频率及其位移

单体有 36 个正则振动自由度。二聚体有 78 个正则振动自由度，所增加的 6 个振动自由度属分子间振动模式。因分子间振动模式具非简谐性，其振动频率的精确计算较为困难。为了对这些频率进行估算，对单体和二聚体的所有振动模式我们均视为简谐振子。Fox-7 二聚体的部分振动频率(cm^{-1}) 列于表 2.31 中，其中的频率校正因子为 0.96[76]。因振动频率的复杂性，难以对所有频率的归属进行分析。表中只对一些典型的振动方式进行归属。对二聚体Ⅰ～Ⅲ，波数 373～842 cm^{-1}属于 NH_2 的面外摇摆和分子骨架变形振动，与单体对应的值相比，该频率表现为红移($-0.7cm^{-1}$～$-25.8\ cm^{-1}$)。二聚体Ⅳ在该处的频率几乎无红移，这也归因于Ⅳ的结构不同于Ⅰ～Ⅲ。波数约为 1224 cm^{-1}的频率属 N—C—N 面内摇摆，与单体相比显示出约 8 cm^{-1}的蓝移，该振动因引起较大的偶极矩变化而具有很大的强度。蓝移也同时表明，在形成二聚体的过程中 C—N 键稍有加强，这与前述分子间相互作用引起 $C—NO_2$ 键长缩短相一致。波数约为 3500～3510 cm^{-1}的频率属参与分子间相互作用的 N—H 键伸缩振动，与单体对应的频率相比，该振动模式表现为较大的红移(大于 $-21cm^{-1}$)。这种红移现象表明分子间相互作用削弱了 N—H 键。

表 2.31　在 B3LYP/6-311++G 水平下 Fox-7 二聚体的 IR 频率(cm^{-1})及强度(KM/mol)①**

频率归属	Ⅰ			Ⅱ			Ⅲ			Ⅳ		
	ν	$\Delta\nu$	Int.	ν	$\Delta\nu$	Int.	ν	$\Delta\nu$	Int.	ν	$\Delta\nu$	Int.
NH_2 wag	377.4	−18.0	5.3	377.3	−18.0	5.0	373.0	−22.3	0.6	396.3	0.9	299.5
skel def + NH_2 wag	429.2	−3.2	241.6	427.8	−4.6	246.6	426.6	−5.7	99.0	433.7	1.4	36.3
skel def + NH_2 wag	440.7	−8.5	119.4	440.7	−8.5	73.9	441.2	−7.9	51.4	445.3	−3.9	26.5
NH_2 wag	686.4	−10.0	72.2	685.2	−11.2	62.2	691.6	−4.8	125.2	692.9	−3.5	54.3
NH_2 wag	692.4	−24.2	0.0	690.8	−25.8	9.7	703.4	−13.2	151.9	716.1	−0.5	5.0
skel sym def	837.7	−2.2	33.1	837.8	−2.1	28.8	839.3	−0.7	2.4	842.4	2.5	26.1
N—C—N rock	1224.1	8.2	1064.5	1224.2	8.3	1070.3	1224.0	8.1	511.8	1223.7	7.8	898.1
N—H asym str	3511.4	−20.7	132.3	3510.9	−21.2	127.6	3497.8	−34.3	9.9	3500.5	−31.6	711.2

① 对 ν(N—H)频率仅列出二聚体中参与相互作用的 N—H…O 伸缩振动，频率校正因子为 0.96，缩写的含义如下：skel def = 骨架变形振动；str = 伸缩振动；asym = 非对称。

2.7.3 结合能

表2.32列出校正前后的结合能。表2.32中所列分子均无振动虚频，确证图2.12中的结构均为其势能面上的最小点。

表2.32 DFT-B3LYP水平的Fox-7二聚体结合能(kJ·mol⁻¹)①

基组	能量	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
6-311G**	ΔE	−48.91	−47.89	−51.54	−51.41
	ΔE_C	−25.85	−25.53	−32.67	−41.45
	$\Delta E_{C,ZPEC}$	−21.92	−22.17	−27.99	−38.83
D95	ΔE	−37.26	−36.76	−39.41	−44.88
	ΔE_C	−29.57	−29.63	−35.42	−41.41
	$\Delta E_{C,ZPEC}$	−26.13	−26.74	−31.70	−38.71
6-311++G**	ΔE	−37.60	−37.33	−40.49	−44.95
	ΔE_C	−28.20	−28.04	−34.13	−41.04
	$\Delta E_{C,ZPEC}$	−25.18	−25.22	−30.50	−38.15
aug-cc-pVDZ	ΔE	−32.87	−32.61	−36.02	−42.59
	ΔE_C	−27.70	−27.46	−32.50	−39.80

① ZPE校正因子0.96。

校正前后的结合能均表明二聚体的稳定性顺序为：Ⅰ≈Ⅱ＜Ⅲ＜Ⅳ。值得注意的是，我们发现，最稳定二聚体Ⅳ的构型与晶体中分子的堆积方式相似(图2.14)，既表明结合能对该晶体中分子的排列方式起决定作用，又预示可按晶体结构，方便地找到某些分子的二聚或多聚体稳定构型。对每一个二聚体而言，6-311G**基组所得的未经校正结合能比D95或6-311++G**基组所得结果大，但对Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ而言，6-311G**基组所得的经BSSE校正后结合能比D95或6-311++G**基组所得结果小1.5～4.1 kJ·mol⁻¹。对Ⅳ而言，校正结合能几乎不受基组影响，表明当分子间相互作用较强时，相对较小的基组即可给出较精确的结合能。为了确证基组的适合性，对B3LYP/6-311++G**水平下所得优化构型用aug-cc-pVDZ基组作单点计算。比较该2种基组下所得结果可知，不同基组时所有二聚体的BSSE校正结合能基本一致。为了校正零点振动能误差，对单体和二聚体均采用简谐子近似。结果表明，零点能(ZPE)误差虽较小，但对结合能确有一定影响。在B3LYP/6-311++G**水平下，最稳定二聚体经ZPE和BSSE校正后的结合能为−38.15 kJ·mol⁻¹。因尚无Fox-7二聚体结合能实验值，我们与水二聚体的最好实验值(约−15 kJ·mol⁻¹)作比较。对二聚体Ⅳ，每个氢键的平均结合能为−12.72 kJ·mol⁻¹，表明该二聚体中的氢键比水二聚体的氢键略弱。这归因于氨基中的氢原子相对于水中氢原子而言为较弱的质子给体。

2.7.4 键鞍点电子密度

在 B3LYP/6-311++G**优化构型基础上，求得键鞍点电子密度 ρ 及 $\rho_{N\cdots H}/\rho_{N-H}$ 比值，结果列于表 2.33。由 AIM 理论求得的电子密度基本上不依赖于所选基组，也不依赖于电子相关[77]。分子间相互作用 N…H 鞍点电子密度与其邻近共价键 N—H 鞍点电子密度之比为 0.03～0.06，显示 Fox-7 二聚体中存在氢键。由 ρ 值可知，Ⅳ的 $N—H_{25}\cdots O_7$ 氢键比表 2.33 中所有其他分子间氢键均强得多。

表 2.33　B3LYP/6-311G**水平下键鞍点电子密度

二聚体	键	$\rho/Å^{-3}$	$\rho_{N\cdots H}/\rho_{N-H}$	二聚体	键	$\rho/Å^{-3}$	$\rho_{N\cdots H}/\rho_{N-H}$
Ⅰ	O9…H25	0.069	0.031	Ⅲ	O9…H25	0.067	0.030
	O21…H13	0.069	0.031		O10…H26	0.071	0.032
	N5—H12	2.253			N5—H12	2.241	
Ⅱ	O23…H11	0.093	0.041	Ⅳ	O7…H27	0.079	0.035
	O7…H27	0.073	0.032		O7…H25	0.132	0.059
	O5—H12	2.259			O9…H27	0.068	0.030
					N23—H24	2.25	

2.7.5 自然键轨道

对二聚体Ⅳ，分子间自然键轨道(NBO)给体和受体及其 Fock 矩阵 MP2 分析所得相互作用稳定化能列于表 2.34。相互作用稳定化能正比于 NBO 相互作用强度。氧原子向其邻近子分子的 N—H 反键轨道提供孤对电子，而 N—O 键向其邻近子分子的 N—H 反键提供成键和反键电子。其结果使分子间 O…H 作用被加强。氧原子 O_7 作为 NBO 供体比 O_9 有更大的稳定化能，其最大 NBO 稳定化能为 14.7 kJ·mol^{-1}。因 $N_3—O_7$ π 键作为 NBO 供体所得的稳定化能比其 π 反键作为 NBO 供体所得的稳定化能大，在形成二聚体的过程中 $N_3—O_7$ 键变弱。

表 2.34　最稳定二聚体Ⅳ分子间自然键轨道及其相互作用稳定化能量(kJ·mol^{-1})①

供体 NBO(i)	受体 NBO(j)	
BD(2) N3—O7	BD* N19-H25	1.3
BD(2) N3—O7	BD* N20-H27	2.5
LP(1) O7	BD* N19-H25	9.0
LP(1) O7	BD* N20-H27	3.3
LP(2) O7	BD* N19-H25	14.7
LP(1) O9	BD* N20-H27	3.8
LP(2) O9	BD* N20-H27	3.7
BD*(2) N3—O7	BD* N19-H25	1.1
BD*(2) N3—O7	BD* N20-H27	1.6

① LP 表示孤电子对，BD*表示反键，BD(2)为 π 键。

2.7.6 热力学性质

在振动分析和统计热力学方法基础上,求得标准热力学函数熵($S_m^\ominus$)和焓($H_m^\ominus$),结果见表2.35。在温度为200.0~700.0 K范围,由单体形成二聚体过程中的熵和焓值均减小。因此分子间相互作用是一个放热过程,并伴随体系自由度的减小。二聚体Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ的$\Delta S_m^\ominus$值很接近。Ⅳ的结构具有较低对称性,其$\Delta S_m^\ominus$值比其他3种二聚体小得多。焓变顺序$(\Delta H_T)_{Ⅰ} \sim (\Delta H_T)_{Ⅱ} > (\Delta H_T)_{Ⅲ} > (\Delta H_T)_{Ⅳ}$也表明相互作用强度为Ⅰ≈Ⅱ<Ⅲ<Ⅳ,这与由结合能所得顺序一致。由公式$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$可得,由单体到二聚体过程中,二聚体Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ在298.15K时的Gibbs自由能变化值分别为16.46、16.01、11.85和-1.78 kJ·mol^{-1}。每种二聚体的ΔG_T值均随温度的增加而增加。由ΔG_T值可知,在常温下二聚体Ⅳ可由单体自发地生成。Fox-7的该特征有别于我们先前研究的所有高能分子[78~84],后者在常温下的二聚体形成不是自发过程($\Delta G_T>0$)。

表2.35 不同温度下Fox-7二聚体的热力学①

二聚体	温度 /K	$S_m^\ominus$ /J·mol^{-1}·K^{-1}	$H_m^\ominus$ /kJ·mol^{-1}	ΔS_T / J·mol^{-1}·K^{-1}	ΔH_T / kJ·mol^{-1}	ΔG_T /kJ·mol^{-1}
Ⅰ	200.00	547.17	29.87	-143.91	-26.15	2.63
	298.15	659.19	57.65	-138.01	-24.69	16.46
	500.00	853.87	134.65	-129.97	-21.55	43.44
	700.00	1011.57	228.77	-124.57	-18.35	68.85
Ⅱ	200.00	549.70	29.93	-141.38	-25.85	2.43
	298.15	661.81	57.74	-135.39	-24.36	16.01
	500.00	856.57	134.77	-127.27	-21.19	42.45
	700.00	1014.29	228.90	-121.85	-17.98	67.32
Ⅲ	200.00	545.47	29.53	-145.61	-31.29	-2.17
	298.15	657.09	57.22	-140.11	-29.92	11.85
	500.00	851.47	134.10	-132.37	-26.90	39.29
	700.00	1009.09	228.18	-127.05	-23.74	65.20
Ⅳ	200.00	568.37	30.01	-122.71	-38.11	-13.57
	298.15	679.77	57.65	-117.43	-36.79	-1.78
	500.00	874.01	134.48	-109.83	-33.82	21.10
	700.00	1031.60	228.54	-104.54	-30.68	42.50

① $\Delta S_T = (S_m^\ominus)_i - 2(S_m^\ominus)_{monomer}$, $\Delta H_T = (H_m^\ominus)_i - 2(H_m^\ominus)_{monomer} + \Delta E(HF)_{C,ZPEC}$($i$ = Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ和Ⅳ), $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$, 频率校正因子为0.96。

2.8　NTO 二聚体的分子间相互作用

3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮（NTO）是能量接近 RDX、感度接近 TNT 的高能低感炸药。自上世纪合成以来[85]，一直备受关注；近期对其配合物的实验和理论研究颇为活跃[86~94]。我们首次研究 NTO 二聚体中的分子间相互作用，报道它的多种全优化几何构型、电子结构、结合能以及从单体形成二聚体的热力学性质变化；还发现一些新的现象，为后续进一步深入研究揭示了矛盾，奠定了基础。本工作为唑类高能体系中分子间相互作用的理论研究提供了首例。

2.8.1　几何构型

用 Chem3D 软件组建 NTO 单体和二聚体的初始几何构型，在 DFT-B3LYP/6-311++G**水平下用 Berny 方法进行全优化，所得稳定构型均无虚频，表明它们均对应势能面上的极小点。将 NTO 单体及其 6 种二聚体的优化结构示如图 2.15，相应的几何参数列于表 2.36。NTO 单体属 C_s 点群，二聚体Ⅱ、Ⅴ、Ⅶ均属 C_{2h}点群，二聚体Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ均属 C_s 点群。可见，分子间相互作用（氢键）使二聚体均仍保持平面构型，且对称性有所增高。

与单体相比，Ⅴ、Ⅵ和Ⅶ 的键长均有较大变化。Ⅴ的 $N_1—C_5$ 和 $N_{12}—C_{16}$减小 1.4pm，$N_4—C_5$ 和 $N_{15}—C_{16}$ 减小 1.6pm，而 $N_4—H_{11}$ 和 $N_{15}—H_{22}$ 增加 2.3pm，$C_5—O_9$和 $C_{16}—O_{20}$增加 1.8pm。Ⅵ的 $N_1—C_5$、$N_4—C_5$ 和 $N_{12}—C_{16}$减小 1.5～1.6pm，而 $N_4—H_{11}$增大 2.3pm，$N_{12}—H_{21}$增大 2.0pm，$C_5—O_9$ 和 $C_{16}—O_{20}$增加 1.8pm。Ⅶ的 $N_1—C_5$ 和 $N_{12}—C_{16}$减小 1.6pm，$N_4—C_5$ 和 $N_{15}—C_{16}$减小 1.2pm，而 $N_1—H_{10}$和 $N_{12}—H_{21}$增加 2.0pm，$C_5—O_9$ 和 $C_{16}—O_{20}$增加 1.8pm。相比之下，Ⅲ和Ⅳ的键长变化较小，Ⅱ的键长变化最小。Ⅱ的 $C_3—N_6$ 和 $C_{14}—O_{17}$减小 0.5 pm，$N_6—O_8$ 和 $N_{17}—O_{19}$增大 0.5pm，$N_4—H_{11}$和 $N_{15}—H_{22}$增大 0.6pm。Ⅲ的 $N_1—C_5$ 和 $N_4—C_5$ 减小 1.2pm，$C_{14}—N_{17}$减小 0.6pm，$C_5—O_9$ 增加 1.3 pm，$N_{17}—O_{19}$增加 0.7pm，$N_4—H_{11}$增加 0.6 pm，$N_{15}—H_{22}$增加 2.0pm。Ⅳ的 $C_3—N_6$ 减小 0.6pm，$N_{12}—C_{16}$ 减小 1.3 pm，$N_6—O_8$ 增大 0.7pm，$C_{16}—O_{20}$增加 1.3 pm，$N_4—H_{11}$增大 2.0pm，$N_{12}—H_{21}$增加 0.5pm。总之，与单体相比，分子间氢键使邻近的 X—O(X=N,C)和 N—H 键变长，N—C 键变短。与单体相比，6 种二聚体的键角变化均在 3.0°之内，二面角几无变化，故表中未予列出，说明分子间相互作用对单体键角扭曲和单键内旋转影响很小。

由图 2.15 可见，二聚体Ⅴ、Ⅵ和Ⅶ中均存在两个强氢键 O…H—N（O 与三唑环相连），形成八元环结构。二聚体Ⅲ和Ⅳ中只有一个强氢键和另一个为硝基

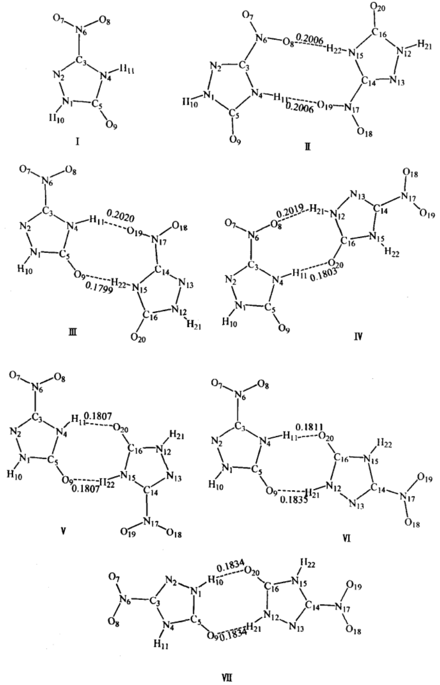


图 2.15　NTO 单体和二聚体的优化构型、分子间距(nm)和原子编号

N—O参与的弱氢键,形成九元环结构。二聚体Ⅱ中含有两个硝基N—O参与的弱氢键,形成十元环结构。按通常观点,当接触点数相同时,分子间结合能(分子间作用能的负值)大小由分子间距离长短所决定,这里自然应由分子间的氢键强弱所决定,即可预示二聚体的结合能和稳定性排序为Ⅴ>Ⅵ>Ⅶ>Ⅳ≈Ⅲ>Ⅱ。

表2.36 NTO和$(NTO)_2$的B3LYP/6-311++G的部分全优化几何参数①**

几何	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
$r_{1\text{-}2}$	0.1358	0.1353	0.1359	0.1351	0.1359	0.1360	0.1356
$r_{1\text{-}5}$	0.1398	0.1402	0.1386	0.1404	0.1384	0.1384	0.1382
$r_{1\text{-}10}$	0.1008	0.1009	0.1009	0.1009	0.1009	0.1009	0.1028
$r_{2\text{-}3}$	0.1291	0.1293	0.1291	0.1296	0.1293	0.1292	0.1291
$r_{3\text{-}4}$	0.1366	0.1365	0.1366	0.1364	0.1364	0.1364	0.1368
$r_{3\text{-}6}$	0.1451	0.1446	0.1455	0.1445	0.1456	0.1457	0.1450
$r_{4\text{-}5}$	0.1402	0.1402	0.1390	0.1400	0.1386	0.1387	0.1390
$r_{4\text{-}11}$	0.1009	0.1015	0.1015	0.1029	0.1032	0.1032	0.1009
$r_{5\text{-}9}$	0.1204	0.1203	0.1217	0.1205	0.1222	0.1222	0.1222
$r_{6\text{-}7}$	0.1215	0.1212	0.1215	0.1213	0.1216	0.1216	0.1214
$r_{6\text{-}8}$	0.1230	0.1235	0.1227	0.1237	0.1226	0.1226	0.1231
$r_{12\text{-}13}$	(0.1358)	0.1353	0.1351	0.1357	0.1359	0.1356	0.1356
$r_{12\text{-}16}$	(0.1398)	0.1402	0.1404	0.1385	0.1384	0.1382	0.1382
$r_{12\text{-}21}$	(0.1008)	0.1009	0.1009	0.1013	0.1009	0.1028	0.1028
$r_{13\text{-}14}$	(0.1291)	0.1293	0.1295	0.1291	0.1293	0.1292	0.1291
$r_{14\text{-}15}$	(0.1366)	0.1365	0.1364	0.1367	0.1364	0.1368	0.1368
$r_{14\text{-}17}$	(0.1451)	0.1446	0.1445	0.1452	0.1456	0.1450	0.1450
$r_{15\text{-}16}$	(0.1402)	0.1402	0.1400	0.1392	0.1386	0.1390	0.1390
$r_{15\text{-}22}$	(0.1009)	0.1015	0.1029	0.1010	0.1032	0.1009	0.1009
$r_{16\text{-}20}$	(0.1204)	0.1203	0.1205	0.1217	0.1222	0.1222	0.1222
$r_{17\text{-}18}$	(0.1215)	0.1212	0.1213	0.1214	0.1216	0.1214	0.1214
$r_{17\text{-}19}$	(0.1230)	0.1235	0.1237	0.1230	0.1226	0.1231	0.1231

①键长单位为nm;括号内数据为孤立NTO单体分子的几何参数。

2.8.2 原子电荷和电荷转移

表2.37列出各原子上净电荷。与单体相比,Ⅴ的H_{11}和H_{22}电荷约增加0.033 e,N_1和N_{12}电荷约增加0.016 e,与氢原子形成氢键的O_9和O_{20}上的电荷减少0.074 e。O_8和O_{19}电荷约增加0.023 e,表明形成氢键的O与相邻—NO_2上O存在排斥作用。因$O_9\cdots H_{22}$间距与$H_{20}\cdots O_{11}$相等,这种电荷的反向传递相互抵消,使得两个子体系的净电荷转移数为零。由类似的分析可知,构型Ⅱ和Ⅶ中子体系的净电荷传递数亦均为零。在构型Ⅲ中,N_1、O_5、O_8、H_{11}、N_{17}和H_{22}分别得到0.016 e、0.014 e、0.019 e、0.024 e、0.012 e和0.028 e的电荷,而O_9、N_{15}和O_{19}分别失去0.060e、0.014e和0.061e的电荷。在构型Ⅳ中,N_1、N_6、H_{11}、N_{12}、N_{13}、

表 2.37 NTO 和$(NTO)_2$ B3LYP/6-311++G** 的自然原子电荷(e)[①]

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
N_1	-0.426	-0.417	-0.410	-0.416	-0.410	-0.411	-0.422
N_2	-0.225	-0.216	-0.221	-0.220	-0.227	-0.227	-0.207
C_3	0.466	0.459	0.468	0.458	0.470	0.470	0.459
N_4	-0.619	-0.626	-0.611	-0.634	-0.622	-0.622	-0.605
C_5	0.770	0.770	0.784	0.770	0.777	0.777	0.776
N_6	0.462	0.475	0.464	0.474	0.464	0.464	0.463
O_7	-0.318	-0.306	-0.321	-0.311	-0.327	-0.327	-0.319
O_8	-0.388	-0.439	-0.369	-0.450	-0.365	-0.364	-0.388
O_9	-0.597	-0.591	-0.657	-0.598	-0.671	-0.674	-0.672
H_{10}	0.423	0.423	0.426	0.421	0.425	0.424	0.463
H_{11}	0.451	0.469	0.475	0.479	0.485	0.484	0.453
N_{12}	(-0.426)	-0.417	-0.416	-0.414	-0.410	-0.422	-0.422
N_{13}	(-0.225)	-0.216	-0.220	-0.211	-0.227	-0.208	-0.208
C_{14}	(0.466)	0.459	0.458	0.462	0.470	0.459	0.459
N_{15}	(-0.619)	-0.626	-0.634	-0.605	-0.622	-0.605	-0.605
C_{16}	(0.770)	0.770	0.770	0.783	0.777	0.776	0.776
N_{17}	(0.462)	0.475	0.475	0.464	0.464	0.463	0.463
O_{18}	(-0.318)	-0.306	-0.310	-0.316	-0.327	-0.320	-0.319
O_{19}	(-0.388)	-0.439	-0.449	-0.384	-0.365	-0.387	-0.388
O_{20}	(-0.597)	-0.591	-0.600	-0.656	-0.671	-0.668	-0.672
H_{21}	(0.424)	0.423	0.421	0.450	0.425	0.463	0.463
H_{22}	0.451	0.469	0.479	0.455	0.485	0.453	0.453

①括号内数据亦为孤立 NTO 分子的自然原子电荷。

N_{15}、C_{16}和 H_{21}分别得到 0.010 e、0.012 e、0.028 e、0.012 e、0.014 e、0.014 e、0.013 e和 0.027 e 的电荷，而 N_4、O_8 和 O_{20}分别失去 0.015 e、0.062 e 和 0.059 e 的电荷。在构型Ⅵ中，N_1、O_8、H_{11}、N_{13}、N_{15}和 H_{21}分别得到 0.015 e、0.024 e、0.033 e、0.017 e、0.015 e 和 0.039 e 的电荷，而 O_9 和 O_{20}分别失去 0.077 e 和 0.071 e 的电荷。电荷重新分布使构型Ⅲ、Ⅳ和Ⅵ的子体系间的净电荷转移数分别为0.027 e、0.028 e和0.004 e。NTO 单体和 6 种二聚体的偶极矩分别为 1.65、0.00、2.88、2.62、0.00、2.06 和 0.00 Debye。Ⅱ、Ⅴ和Ⅶ的偶极矩为 0，归因于有对称中心。

2.8.3 相互作用能

表 2.38 列出在 B3LYP/6-311++G** 全优化构型下 NTO 及其二聚体的总能量以及经 BSSE 和 ZPE 校正前后的分子间相互作用能。由表 2.38 可见，构型Ⅶ经校正后结合能(最大)为 53.66 $kJ \cdot mol^{-1}$，每个氢键平均提供结合能约为 26.83 $kJ \cdot mol^{-1}$，可见(由与三唑环相连 O 参与的)该氢键非常之强！对于结构Ⅱ，校正后结合能(最小)为20.37 $kJ \cdot mol^{-1}$，每个氢键平均提供结合能约为

表 2.38　B3LYP/6-311 + + G的总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)**

能量	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
E	-1370871.56	-2741768.99	-2741787.31	-2741788.31	-2741803.02	-2741803.55	-2741804.25
ZPEC		1.85	3.42	3.42	4.13	4.29	4.39
BSSE		3.45	3.32	3.34	3.30	3.19	3.09
ΔE		-25.88	-44.20	-45.19	-59.91	-60.43	-61.14
$\Delta E_{C,ZPEC}$		-20.57	-37.45	-38.53	-52.48	-52.95	-53.66

10.18kJ·mol⁻¹,可见由硝基 O 参与形成的该氢键具中等强度。按总能量、未校正和校正后的分子间相互作用能大小排序,均为Ⅶ < Ⅵ < Ⅴ < Ⅳ < Ⅲ < Ⅱ,亦即预示六种优化二聚体的稳定性排序为Ⅶ > Ⅵ > Ⅴ > Ⅳ > Ⅲ > Ⅱ,这与由分子间距离和氢键强弱给出的大小顺序并不完全一致。从而对由氢键决定稳定性的传统观点提出了挑战。产生矛盾的原因可能是Ⅴ中氢键的形成在较大程度上破坏了二子体系(NTO 单体)的共轭性;而Ⅵ中氢键的形成只破坏了一个子体系的共轭性;Ⅶ中氢键的形成较好地保持了二子体系的共轭性;所以造成三者的总能量排序为Ⅴ > Ⅵ > Ⅶ。

2.8.4　自然键轨道(NBO)分析

为探讨$(NTO)_2$分子间相互作用的本质,对 NTO 及其二聚体进行 B3LYP/6-311 + + G**水平的自然键轨道(NBO)分析。表 2.39 列出电子供体(donor)轨道 i、电子受体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E。由表 2.39 可见,氢键最强的结构Ⅴ中 O_9 的孤对电子(1)和(2)对 N_{15}—H_{22}的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 35.36 和 42.18kJ·mol⁻¹,O_{20}的孤对电子(1)和(2)对 N_4—H_{11}的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 35.36 和 42.18 kJ·mol⁻¹。结构Ⅵ中 O_9 孤对电子(1)和(2)对 N_{12}—H_{21}的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 29.89 和 37.45kJ·mol⁻¹,O_{20}的孤对电子(1)和(2)对 N_4—H_{11}的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 33.69 和 43.72kJ·mol⁻¹。结构Ⅶ中 O_9 的孤对电子(1)和(2)对 N_{12}—H_{21}的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 28.84 和 39.79kJ·mol⁻¹,O_{20}的孤对电子(1)和(2)对 N_1—H_{10}的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 28.84 和 39.79kJ·mol⁻¹。类似地,表 2.39 也提供了构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ中相应的 NBO 分析结果,均表明$(NTO)_2$中的分子间相互作用主要发生在各自子体系中 O 的孤对电子和另一子体系中最邻近的 N—H 反键轨道之间。其中结构Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ和Ⅶ中与杂环相连 O 的 2 孤对电子与 N—H 反键轨道的稳定化能之和在 60 kJ·mol⁻¹以上,形成强氢键作用;而构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ中硝基 O 的 2 孤对电子与 N—H 反键轨道的稳定化能之和相对较小,形成中强度氢键作用。由表 3.39 可见,稳定化能的大小排序为Ⅴ > Ⅵ > Ⅶ > Ⅳ ≈ Ⅲ > Ⅱ,这与氢键强弱顺序是一致的。

表 2.39 $(NTO)_2$ 的 B3LYP/6-311++G** 自然键轨道分析结果①

二聚体	给体 NBO (*i*)	受体 NBO (*j*)	E/kJ·mol⁻¹
Ⅱ	LP(1)O_8	BD*(1)N_{15}—H_{22}	23.20
	LP(1)O_{19}	BD*(1)N_4—H_{11}	23.20
Ⅲ	LP(1)O_9	BD*(1)N_{15}—H_{22}	36.41
	LP(2)O_9	BD*(1)N_{15}—H_{22}	24.24
	LP(1)O_{19}	BD*(1)N_4—H_{11}	31.64
	LP(2)O_{19}	BD*(1)N_4—H_{11}	4.72
Ⅳ	LP(1)O_8	BD*(1)N_{12}—H_{21}	17.05
	LP(1)O_{20}	BD*(1)N_4—H_{11}	39.21
	LP(2)O_{20}	BD*(1)N_4—H_{11}	39.21
Ⅴ	LP(1)O_9	BD*(1)N_{15}—H_{22}	35.36
	LP(2)O_9	BD*(1)N_{15}—H_{22}	42.18
	LP(1)O_{20}	BD*(1)N_4—H_{11}	35.36
	LP(2)O_{20}	BD*(1)N_4—H_{11}	42.18
Ⅵ	LP(1)O_9	BD*(1)N_{12}—H_{21}	29.89
	LP(2)O_9	BD*(1)N_{12}—H_{21}	37.45
	LP(1)O_{20}	BD*(1)N_4—H_{11}	33.69
	LP(2)O_{20}	BD*(1)N_4—H_{11}	43.72
Ⅶ	LP(1)O_9	BD*(1)N_{12}—H_{21}	28.84
	LP(2)O_9	BD*(1)N_{12}—H_{21}	39.79
	LP(1)O_{20}	BD*(1)N_1—H_{10}	28.84
	LP(2)O_{20}	BD*(1)N_1—H_{10}	39.79

① BD*表示反键轨道；(1)表示 σ 轨道；LP 表示孤对电子；LP(1)和 LP(2)表示不同的孤对电子；稳定化能取大于 4.18 kJ·mol⁻¹的结果。

2.8.5 热力学性质

基于统计热力学方法，在振动分析基础上，用 B3LYP 频率(校正因子为 0.96)分别计算了 NTO 和$(NTO)_2$ 在 200.0～800.0 K 的标准恒压热容($C_p^{\ominus}$)、标准熵($S_m^{\ominus}$)和标准焓($H_m^{\ominus}$)。进而计算由单体形成二聚体的热力学性质变化(ΔS_T, ΔH_T 和 ΔG_T)。结果一并列于表 2.40。在同一温度下，六种二聚体的 $C_p^{\ominus}$ 值基本接近，由于分子间相互作用，它们比 Ⅰ 的 $C_p^{\ominus}\times 2$ 大 8.10～16.00 J·mol⁻¹·K⁻¹。由单体形成二聚体的有序度增加，故熵值减少。分子间相互作用是一个放热过程，由单体形成二聚体，体系焓值减少；在同一温度下，焓变的次序为：$(\Delta H_T)_{Ⅱ} > (\Delta H_T)_{Ⅲ} > (\Delta H_T)_{Ⅳ} > (\Delta H_T)_{Ⅴ} > (\Delta H_T)_{Ⅵ} > (\Delta H_T)_{Ⅶ}$，进一步表明结合能顺序为：Ⅶ > Ⅵ > Ⅴ > Ⅳ > Ⅲ > Ⅱ。由 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 求得不同温度下的 ΔG_T 值。发现 200K 时所有 ΔG_T 均为负值，表明低温下单体形成二聚体能自发进行；在常温下(298.2K)由单体只能自发形成二聚体Ⅴ、Ⅵ、Ⅶ，随温度升高，聚合度下降。比较各温度下ΔG_T的相对大小，发现在400.0K之下，二聚体的稳定性排序仍为Ⅶ >

表 2.40　不同温度下 NTO 和$(NTO)_2$的热力学性质①

二聚体	温度 /K	$C_p^{\ominus}$ /J·mol^{-1}·K^{-1}	$S_m^{\ominus}$ /J·mol^{-1}·K^{-1}	$H_m^{\ominus}$ /kJ·mol^{-1}	ΔS_T /J·mol^{-1}·K^{-1}	ΔH_T /kJ·mol^{-1}	ΔG_T /kJ·mol^{-1}
Ⅰ	200.0	87.40	316.01	11.46			
	298.2	117.42	356.61	21.54			
	400.0	143.78	394.93	34.89			
	600.0	180.16	460.73	67.59			
	800.0	202.01	515.81	105.99			
Ⅱ	200.0	188.65	528.46	24.95	−103.56	−22.07	−1.36
	298.2	248.91	615.22	46.47	−98.00	−20.71	8.51
	400.0	302.18	696.08	74.63	−93.78	−19.25	18.26
	600.0	375.79	833.78	143.05	−87.68	−16.23	36.37
	800.0	420.02	948.46	222.99	−83.16	−13.09	53.43
Ⅲ	200.0	185.66	494.97	24.10	−137.05	−39.73	−12.32
	298.2	245.86	580.50	45.32	−132.72	−38.67	0.90
	400.0	299.56	660.52	73.19	−129.34	−37.50	14.23
	600.0	374.20	797.36	141.19	−124.10	−34.90	39.56
	800.0	419.18	911.69	220.89	−119.93	−32.00	63.94
Ⅳ	200.0	185.64	493.44	24.08	−138.58	−40.75	−13.04
	298.2	245.94	578.98	45.31	−134.24	−39.68	0.35
	400.0	299.67	659.03	73.19	−130.83	−38.50	13.83
	600.0	374.29	795.91	141.21	−125.55	−35.88	39.45
	800.0	419.24	910.26	220.93	−121.36	−32.96	64.13
Ⅴ	200.0	182.96	475.21	23.53	−156.81	−55.33	−23.97
	298.2	242.94	559.59	44.47	−153.63	−54.55	−8.74
	400.0	297.02	638.79	72.05	−151.07	−53.67	6.75
	600.0	372.71	774.81	139.66	−146.65	−51.46	36.53
	800.0	418.50	888.83	219.15	−142.79	−48.77	65.46
Ⅵ	200.0	182.98	480.27	23.48	−151.75	−55.76	−25.41
	298.2	243.19	564.72	44.44	−148.50	−54.96	−10.67
	400.0	297.33	644.00	72.05	−145.86	−54.05	4.30
	600.0	372.93	780.13	139.71	−141.33	−51.79	33.01
	800.0	418.59	894.20	219.23	−137.42	−49.07	60.87
Ⅶ	200.0	183.00	479.37	23.44	−152.65	−56.40	−25.87
	298.2	243.40	563.87	44.41	−149.35	−55.59	−11.06
	400.0	297.59	643.22	72.05	−146.64	−54.65	4.00
	600.0	373.11	779.44	139.75	−142.02	−52.35	32.86
	800.0	418.67	893.55	219.30	−138.07	−49.60	60.85

①$\Delta S_T=(S_T^{\ominus})_i-2(S_T^{\ominus})_{\text{I}}$，$\Delta H_T=(H_T^{\ominus}+E(\text{HF})+\text{ZPE})_i-2(H_T^{\ominus}+E(\text{HF})+\text{ZPE})_{\text{I}}$（$i$ = Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ，Ⅴ，Ⅵ，Ⅶ）。

Ⅵ＞Ⅴ＞Ⅳ＞Ⅲ＞Ⅱ，表明ΔG_T由ΔH_T（即焓变或能量因素）所决定；而当温度在600.0K 以上时，ΔS_T（或$T\Delta S_T$）成为决定ΔG_T的主导因素，亦即体系规整度的影响增大，致使ΔG_T亦即体系稳定性排序出现较复杂的变化。

参 考 文 献

[1] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京: 国防工业出版社, 1993

[2] 乌尔班斯基 T.孙荣康等译,火炸药的化学与工艺学. 第Ⅰ～Ⅲ卷. 北京: 国防工业出版社, 1976

[3] Napier I M, Norrish R G W. The photolysis and pyrolysis of nitromethane and methylnitrite. Proc. Roy. Soc. A, 1967, 299: 317～326

[4] Rockney B H, Grant E R. Unimolecular decomposition of nitromethane in a molecular beam with resolution of fragment recoil velocities and internal sates: Dynamical evidence for an exit channel barrier. J. Chem. Phys., 1983, 79: 708～719

[5] Marynick D S, Ray A K, Fry J L, Kleier D A. The electronic structure of nitromethane: A multiconfiguration self-consistent field study. J. Mol. Struct., 1984, 17: 45～48

[6] Dewar M J, Ritchie J P, Alster J. Ground states of molecules .65. Thermolysis of molecules containing NO_2 groups. J. Org. Chem., 1985, 50: 1031～1036

[7] Kaufman J J, Hariharan P C, Chabalowski C. Multireference determination CI calculations and CASSCF calculations on the CH_3—NO_2 decomposition pathway of nitromethane. Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp., 1985, 19: 221～235

[8] 肖鹤鸣, 曲绍清, 邓娅, 李永富. 酚类硝基衍生物的酸性和电子结构之间的定量关系. 分子科学与化学研究. 1985, (2): 213～216

[9] 肖鹤鸣, 王遵尧, 姚剑敏. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究Ⅰ. 苯胺类硝基衍生物. 化学学报, 1985, 43: 14～18

[10] 肖鹤鸣, 冯蓓雷, 李永富, 邓娅. 硝基烷系列分子的从头计算研究. 化学学报, 1986, 44: 1257～1260

[11] 肖鹤鸣, 王遵尧. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究Ⅱ. 由 π 键级估算键离解能. 兵工学报, 1986, 8: 58～61

[12] 肖鹤鸣, 冯蓓雷, 孙勇. 芳族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究Ⅲ. 双原子作用能和离域能. 爆炸与冲击, 1986, 6: 254～257

[13] 肖鹤鸣, 李永富, 冯蓓雷, 吴念勤, 高宝华. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究Ⅳ. 甲苯和苯酚类硝基衍生物. 华东工学院学报, 1988, 2: 21～25

[14] 陈博仁, 肖鹤鸣, 李永富. 含 N—NO 和偕二硝基的八圆环炸药的合成、性质及其电子结构. 高等学校化学学报, 1988, 9: 907～911

[15] 肖鹤鸣, 樊建芬. 苯和甲苯的硝基衍生物的极谱行为递变规律. 分析化学, 1988, 16: 133～137

[16] 肖鹤鸣, 江明. 硝基甲烷热解反应动力学和机理. 火炸药, 1988, (4): 36～40

[17] 蒲敏, 于建国, 刘若庄. 硝基甲烷重排反应机理的从头算和组态相互作用的研究. 感光科学与光化学, 1989, (3): 73～76

[18] 肖鹤鸣, 江明. 硝基甲烷热解机理的量子化学研究. 化学学报, 1989, 47: 1164～1169

[19] Rice B M, Trevino S F. An intermolecular H—O potential for methyl rotations in solid nitromethane. J. Chem. Phys., 1991, 94: 7478～7485

[20] Seminario J M, Conha M C, Politzer P. A density fuctional/molecular dynamics study of the structure of liquid nitromethane. J. Chem. Phys., 1995, 102: 8281～8282

[21] Politzer P, Lane P. Comparison of density funtional calculations of C—NO_2, N—NO_2 and C—FN_2 dissociation energies. J. Mol. Struct. (Theochem), 1996, 388: 51～55

[22] Xiao H M, Fan J F, Gong X D. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (1)

Simple model molecules containing NO_2 groups. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22: 360～364

[23] Xiao H M, Yu H T. Theoretical studies on geometry, stability and electronic spectra of DATB and TATB. Chem. J. Chin. Univ., 1990, 6: 218～224

[24] 肖鹤鸣，唐泽华. 多硝基甲烷 Mannich 碱稳定性的理论研究. 化学学报，1991，49：660～664

[25] Fan J F, Xiao H M. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (2) Nitro derivatives of benzene. J. Mol. Struct. (Theochem), 1996, 365: 225～229

[26] Xiao H M, Fan J F, Gu Z M, Dong H S. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds-(3) Nitro derivatives of aminobenzenes. Chem. Phys., 1998, 226: 15～24

[27] Fan J F, Gu Z M, Xiao H M, Dong H S. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (4) Nitro derivatives of phenols. J. Phys. Org. Chem., 1998, 11: 177～184

[28] Zhang J, Xiao H M, Gong X D. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using the density functional theory B3LYP methods and semiempirical MO methods. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 583～588

[29] Chen Z X, Xiao H M, Song W Y. Theoretical investigation of nitro derivatives of tetrazole with density functional theory (DFT). J. Mol. Struct. (Theochem), 1999, 460: 167～173

[30] 李金山，肖鹤鸣，董海山. 均三叠氮基三硝基苯热解反应的理论研究. 化学物理学报，1999，12：597～602

[31] Chen Z X, Fan J F, Xiao H M. Theoretical study on tetrazole and its derivatives (5) Ab initio study on nitro derivatives of tetrazole. Chin. J. Struct. Chem., 1999, 18: 61～67

[32] Chen Z X, Xiao H M. Theoretical calculations of thermodynamic properties of chlorotetrazoles and nitrotetrazoles. J. Energetic Mater., 1999, 17: 345～356

[33] 李金山，贡雪东，肖鹤鸣，董海山. 2-叠氮-1,3,5-三硝基苯热解反应的机理及其热力学和动力学理论研究. 爆炸与冲击，1999，19：39～43

[34] Gong X D, Xiao H M, Dong H S. Quantum chemical investigations on the structures, stabilities and decompositions of trinitrobenzenes and their chloro derivatives. Chem. Res. Chin. Univ., 1999, 15: 152～157

[35] Gu Z M, Fan J F, Xiao H M, Dong H S. A theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds (5) nitro Derivations of methylbenzene. Chem. Res. Chin. Univ., 2000, 16: 21～30

[36] 姬广富，肖鹤鸣，董海山. TATB 固体与表面吸附水的相互作用研究. 化学学报，2002，60：1209～1214

[37] Zhang J, Xiao H M. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties and pyrolysis mechanism of octanitrocubane. J. Chem. Phys., 2002, 116: 10674～10683

[38] 居学海，肖鹤鸣. TATB 及其衍生物的撞击感度与 C—NO_2 键级的关系. 分子科学学报，2003，19：64～67

[39] 肖鹤鸣，李金山，董海山. 高能体系分子间相互作用研究—含 NNO_2 和 NH_2 混合物. 化学学报，2000，58：297～302

[40] Li J S, Xiao H M, Dong H S. A study on the intermolecular interaction of energetic system—mixtures containing —CNO_2 and —NH_2 groups. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25: 26～30

[41] Li J S, Xiao H M, Dong H S. A theoretical study on the intermolecular interaction of energetic system - nitromethane dimer. Chin. J. Chem., 2000, 18: 815～819

[42] Xiao H M, Li J S, Dong H S. A quantum-chemical study of PBX: intermolecular interactions of TATB with CH_2F_2 and with linear fluorine-containing polymers. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 644～649

[43] 李金山，肖鹤鸣，董海山. PBX的量子化学研究—TATB与甲烷、聚乙烯的分子间相互作用. 爆炸与冲击. 2000, 20: 221～227

[44] 李金山，肖鹤鸣，董海山. TATB与二氟甲烷以及与聚偏二氟乙烯的分子间相互作用. 化学学报, 2001, 59: 653～658

[45] Stallings T L, Osborn A G. Formulation of PBX-9503. MHSMP-81-25, 1981

[46] 混合炸药编写组. 猛炸药的化学与工艺学(下册). 北京：国防工业出版社, 1983

[47] 孙荣康，任特生，高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(上). 北京：国防工业出版社, 1981

[48] 孙业斌，惠君明，曹欣茂. 军用混合炸药. 北京：兵器工业出版社, 1995

[49] Carper W R, Bosco S R, Stewart J J. Hydrogen bonding studies of 2, 4, 6-trinitrotoluene. Spectrochimica Acta A, 1986, 42: 461～466

[50] Sorescu D C, Thompson D L, Rice B M. Intermolecular potential for the Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-s-triazine(RDX). AD-A325430/7/HDM, 1996

[51] Dobratz B M, Crawford P C. LLNL explosives handbook-properties of chemical explosives and explosive simulants. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-52997, 1985

[52] Gibbs T R, Popolato A. LASL high explosive property data. University of California Press, 1980

[53] 董海山，周芬芬. 高能炸药及相关物性能. 北京：科学出版社, 1989

[54] Balley A, Bellerby J M, Kinloch S A. The identification of bonding agents for TATB/HTPB polymer bonded explosives. Philos. Trans. R. Lond A, 1992, 339: 321～333

[55] 耿俊峰，劳允亮. 对高分子塑性耐热炸药的界面化学研究. 北京理工大学学报, 1991, 11: 87～93

[56] Hoffman D M, Caley L E. Polymer blends as high explosive binders. Polymer Engineering and Science. 1986, 26: 1489-1499

[57] van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interaction in macroscopic systems. Chem. Rev., 1988, 88: 927～941

[58] 徐庆兰. 高聚物黏结炸药包覆过程及黏结机理的初步探讨. 含能材料, 1993, 1: 1～5

[59] Cumming A S, Leiper G A, Robson E. Molecular modeling as a tool to aid the design of polymer bonded explosives. 24th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1993

[60] Graboske H. The critical roles of energetic materials science. Science & Technology Review, Lawrence Livermore National Laboratory, 1997, pp. 3～13

[61] Latajka Z, Bouteiller Y. Application of density functional methods for the study of hydrogen- bonded systems: The hydrogen fluoride dimer. J. Chem. Phys., 1994, 101: 9793～9799

[62] Sim F, Amant A St, Papai I, Salahub D R. Gaussian density functional calculations on hydrogen-bonded systems. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 4319～4400

[63] Hobza P, Zahradník R. Intermolecular interactions between medium-sized systems: Non-empirical and empirical calculation of interaction energies. Chem. Rev., 1988, 88, 871～897

[64] Kohler J, Meyer R. Explosives. New York: VCH Publisher, 1993

[65] Latypov N V, Bergman J, Langlet A, Wellmar U, Bemm U. Synthesis and reactions of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene. Tetrahedron, 1998, 54: 11525～11536

[66] U Bemm, H Ostmark. 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethylene: a Novel Energetic Material with Infinite Layers in Two Dimensions. Acta Cryst. C, 1998, 54: 1997～1999

[67] Politzer P, Concha M C, Grice M E, Murray J S, Lane P, Habibollazadeh D. Computational investigation of the structures and relative stabilities of amino/nitro derivatives of ethylene. J. Mol. Struct. (Theochem), 1998, 452: 75~83
[68] Gindulyte A, Massa L, Huang L, Karle J. Proposed mechanism of 1,1-diamino-dinitroethylene decomposition: a density functional theory study. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 11045~11051
[69] Sorescu D C, Boatz J A, Thompson D L. Classical and quantum-mechanical studies of crystalline FOX-7 (1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene). J. Phys. Chem. A, 2001, 105: 5010~5021
[70] 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山, 贡雪东, 李金山, 王遵尧. 二氨基二硝基乙烯结构和性质的理论研究. 化学学报, 2001, 59: 39~47
[71] Ju X H, Xiao H M, Xia Q Y. A DFT investigation of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene dimers and crystal. J. Chem. Phys., in press
[72] M J Elrod, R J Saykally. Many-Body Effects in Intermolecular Forces. Chem. Rev., 1994, 94: 1975~1997
[73] Cabaleiro-Lago E M, Rios M A. Ab initio study of interactions in hydrazine clusters of one to four molecules: cooperativity in the interaction. J. Phys. Chem. A, 1999, 103, 6468~6474
[74] Ju X H, Xiao H M. Ab initio study on interactions in difluoroamine clusters from one to four molecules. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2002, 27: 320~326
[75] Xia Q Y, Xiao H M, Ju X H, Tan J Z, Gong X D. DFT study on xooperativity in the interactions of hydrazoic acid clusters. Int. J. Quantum Chem., 2003, in press
[76] Pople J A, Schlegel H B, Krishnan R, Defrees D J, Binkley J S, Frisch M J, Whiteside R A, Hout R F, Hehre W J. Molecular orbital studies of vibrational frequencies. Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem Symp. 1981, 15: 269~278
[77] Bader R F. *Atoms in molecules: a quantum theory*. Oxford: Clarendon Press, 1990
[78] Tan J Z, Xiao H M, Gong X D, Li J S. Ab initio study on the intermolecular interaction and thermodynamic properties of methyl nitrate dimer. Chin. J. Chem., 2001, 19: 931~937
[79] Li J S, Zhao F, Jing F Q, Xiao H M. A theoretical study of intermolecular interaction of HNO_3 dimer. J. Mol. Struct. (Theochem), 2001, 574: 213~220
[80] Ju X H, Xiao H M. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of nitroamine dimers. Chin. J. Chem., 2002, 20: 227~234
[81] Ju X H, Xiao H M, Tan J Z. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of dimethylnitroamine clusters. Chin. J. Chem., 2002, 20: 629~637
[82] Xia Q Y, Xiao H M, Ju X H, Tan J Z, Gong X D, Ji G F. Theoretical study on intermolecular interactions of methyl azide dimers. J. Chin. Chem. Soc., 2003, in press
[83] Xia Q Y, Xiao H M, Ju X H, Gong X D. DFT study on cooperativity in the interactions of hydrazoic acid clusters. Int. J. Quantum Chem., 2003, 94:279~286
[84] 夏其英, 肖鹤鸣, 居学海, 贡雪东. 叠氮乙烷二聚体分子间相互作用的理论研究. 化学物理学报, 2003, in press
[85] Manchot V M, Noll R. Justus Liebig Annalen der Chemie. 1905, (1): 343
[86] 宋纪蓉. NTO金属配合物的研究. 北京:化学工业出版社, 1998
[87] 陈兆旭, 肖鹤鸣, 宋纪蓉, 胡荣祖, 李福平, 等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的锰、钴和镍配合物的分子轨道研究. 分子科学学报, 1997, 13: 31~36

[88] 陈兆旭，肖鹤鸣，宋纪蓉，胡荣祖，李福平，等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮的铜配合物的量子化学研究. 无机化学学报，1998，14(1)：92～95

[89] 宋纪蓉，陈兆旭，肖鹤鸣，胡荣祖，李福平. [Li(NTO)$(H_2O)_2$]的制备，晶体结构和量子化学研究. 科学通报，1998，43：1624～1628

[90] 宋纪蓉，陈兆旭，肖鹤鸣，胡荣祖，李福平，郁开北. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮钾配合物的制备、晶体结构和量子化学研究，化学学报，1998，56：270～277

[91] Song J R, Chen Z X, Hu R Z, Xiao H M, Li F P. Thermal decomposition mechanism, thermodynamical and quantum chemical properties of [Pb$(NTO)_2H_2O$]. J. Thermal Anal. Calorimetry, 1999, 58: 257～267

[92] Song J R, Chen Z X, Xiao H M, Hu R Z, Li F P. Preparation, crystal structure and quantum chemical investigatin of [Li(NTO)$(H_2O)_2$], Chin. Sci. Bull., 1999, 44: 214～217

[93] 宋纪蓉，马海霞，黄洁，胡荣祖，肖鹤鸣，陈兆旭，郁开北. NTO镉(Ⅱ)配合物的合成、结构及量子化学研究. 中国科学(B辑)，2003，33：141～149

[94] Song Jirong, Ma Haixia, Huang Jie, Hu Rongzu, Xiao Heming, Chen Zhaoxu, Yu Kaibei. Crystal structure and quantum chemical investigation of [Cd$(NTO)_4$Cd$(H_2O)_6$]. $4H_2O$. Science in China (Series B), 2003, 46: 302～312

第三章　硝胺高能体系中的分子间相互作用

当硝基与胺类化合物的N原子直接相连时，形成通常具有爆炸性能的硝胺化合物。前人和我们关于硝胺类化合物的分子结构、光谱、稳定性、水解、热解和光解等性能的理论和实验研究文献甚多[1~29]。但直到近期才见其分子间相互作用的报道[30~34]。本章总结这方面的工作。以硝胺、*N*-甲基硝胺和二甲基硝胺作为硝胺类化合物中结构简单的模型化合物，细微描述它们的二聚体或多聚体的分子间相互作用。为密切联系实际，选择常用杂环硝胺类猛炸药RDX和HMX作为典型代表，用不同理论水平的方法，计算研究了它们的二聚体的分子间相互作用，以及它们与某些(与高聚物中基团关联的)小分子之间的相互作用。揭示了多聚体和混合体的稳定几何构型、电子结构、及其与结合能和稳定性的关系，拓展了硝胺类高能体系的研究范围，为深入研究该类爆炸物的结构-性能关系提供了基础数据和典型范例。

3.1　$(H_2NNO_2)_2$体系的分子间相互作用

用Chem3D软件组建的硝胺单体和二聚体的初始几何构型，在MP2/6-31G**水平下用Berny方法[35]进行优化，得到单体和可能的多种二聚体的全优化构型；最后，对优化构型进行振动分析、自然原子轨道分析[36]和热力学函数计算。

3.1.1　几何构型

硝胺单体及其二聚体的3个稳定结构如图3.1所示。在MP2/6-31G**水平下硝胺单体及其3个二聚体的优化几何参数列于表3.1。单体具有C_S对称性，其$N—NO_2$共面，而其H_5和H_6原子在平面之外，该结果与实验相符[37]。每个二聚体中均存在分子间8元环状结构。最小分子间距离依次为：0.2089 nm(Ⅱ)～0.2046 nm(Ⅲ)＞0.1945 nm(Ⅳ)，依次可推测分子间相互作用的大小次序为：Ⅱ≈Ⅲ＜Ⅳ。与单体相比，Ⅳ的$N_1—N_2$和$N_7—N_8$键长减小2.4 pm，而其$N_1—O_4$和$N_7—O_{10}$键长增加1.1 pm。Ⅱ和Ⅲ的键长变化小于Ⅳ，$N_1—N_2$和$N_7—N_8$键长减小1.2～1.5 pm，而其$N_1—O_4$和$N_7—O_{10}$键增长0.5～0.8 pm，这些键均属于分子间的8元环。硝基炸药的$X—NO_2$键(X = N, C, O)通常视为起爆引发键[2,38~40]，在所有二聚体中，一个分子的氨基与另一个分子的$X—NO_2$基相互作

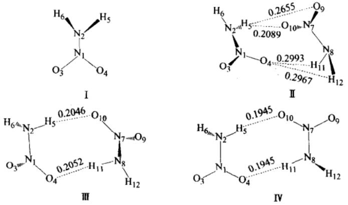


图 3.1 硝胺单体和二聚体的优化构型、分子间距(nm)和原子编号

表 3.1 MP2/6-31G 水平下硝胺单体和二聚体的优化几何参数①**

几何参数	I	II	III	IV
$r_{1\text{-}2}$	0.1400	0.1388	0.1386	0.1376
$r_{1\text{-}3}$	0.1234	0.1234	0.1233	0.1233
$r_{1\text{-}4}$	0.1234	0.1239	0.1242	0.1245
$r_{2\text{-}5}$	0.1012	0.1017	0.1016	0.1019
$r_{2\text{-}6}$	0.1012	0.1012	0.1013	0.1011
$r_{7\text{-}8}$	(0.1400)	0.1385	0.1386	0.1376
$r_{7\text{-}9}$	(0.1234)	0.1234	0.1233	0.1233
$r_{7\text{-}10}$	(0.1234)	0.1240	0.1242	0.1245
$r_{8\text{-}11}$	(0.1012)	0.1013	0.1016	0.1018
$r_{8\text{-}12}$	(0.1012)	0.1013	0.1013	0.1011
$\theta_{2\text{-}1\text{-}3}$	116.08	116.80	117.34	117.35
$\theta_{2\text{-}1\text{-}4}$	116.08	116.51	116.41	116.73
$\theta_{1\text{-}2\text{-}5}$	108.13	109.30	107.96	110.92
$\theta_{1\text{-}2\text{-}6}$	108.13	107.97	107.79	109.15
$\theta_{5\text{-}2\text{-}6}$	114.37	114.68	113.77	116.98
$\theta_{8\text{-}7\text{-}9}$	(116.08)	117.08	117.33	117.35
$\theta_{8\text{-}7\text{-}10}$	(116.08)	116.43	116.42	116.73
$\theta_{7\text{-}8\text{-}11}$	(108.13)	107.66	107.91	110.93
$\theta_{7\text{-}8\text{-}12}$	(108.13)	107.65	107.75	109.15
$\theta_{11\text{-}8\text{-}12}$	(114.37)	113.57	113.65	116.98
$\varphi_{3\text{-}1\text{-}2\text{-}5}$	153.92	152.85	-147.57	-155.24
$\varphi_{3\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	29.59	27.49	-24.27	-24.93
$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}5}$	-29.59	-30.95	36.31	28.81
$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	-153.92	-156.32	159.61	159.11
$\varphi_{9\text{-}7\text{-}8\text{-}11}$	(153.92)	152.42	-147.44	155.22
$\varphi_{9\text{-}7\text{-}8\text{-}12}$	(29.59)	29.63	-24.34	24.91

① 键长单位为 nm，键角和二面角单位为°，括号中的数据为单体几何参数。

用,导致 N_1—N_2 和 N_7—N_8 键长缩短,这种现象在Ⅳ中最明显。因此可推测分子间相互作用将在一定程度上减小该分子的感度。与单体相比,所有二聚体的键角和Ⅲ的二面角只有较小的变化;但Ⅱ和Ⅳ的二面角最大变化值为 66°,这预示分子间相互作用导致—NH_2 的 Walden 翻转或 N—N 键的内旋转(见后)。

3.1.2 原子电荷和电荷转移

表 3.2 列出原子净电荷。相对于单体而言,二聚体中电荷重新分布主要发生在分子间相邻近的 O…H 原子上。二聚体的 O_4 和 O_{10}原子得到 0.0277~0.0690 e,而 H_5 和 H_{11}失去 0.0117~0.0557 e,并且分子间相互作用的原子越靠近,其电荷转移越多。电荷转移的净结果使得Ⅱ中一个子体系得 0.0167 e,而Ⅲ和Ⅳ的两个子体系之间无净电荷转移,因Ⅲ和Ⅳ中均存在 2 个相近或相等但方向相反的 O…H相互作用。Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的偶极矩分别为 1.95,1.71 和 0.00 Debye,这些值比单体的偶极矩 4.20 Debye 小得多,这是因为二聚体中的 2 个子体系的偶极均以相反方向排列。

表 3.2 硝胺单体和二聚体各原子上的净电荷①

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
N_1	0.6867	0.7006	0.7043	0.7094
N_2	-0.4419	-0.4538	-0.4474	-0.4682
O_3	-0.4572	-0.4545	-0.4429	-0.4451
O_4	-0.4572	-0.5134	-0.5221	-0.5262
H_5	0.3348	0.3686	0.3694	0.3905
H_6	0.3348	0.3356	0.3383	0.3397
N_7	(0.6867)	0.6882	0.7042	0.7094
N_8	(-0.4419)	-0.4213	-0.4461	-0.4683
O_9	(-0.4572)	-0.4586	-0.4425	-0.4451
O_{10}	(-0.4572)	-0.4850	-0.5219	-0.5263
H_{11}	(0.3348)	0.3465	0.3682	0.3905
H_{12}	(0.3348)	0.3469	0.3384	0.3397

①括弧中数值为单体中原子的净电荷。

3.1.3 总能量和相互作用能

表 3.3 给出 HF 能量、MP 能量和在 MP4/6-31G**//MP2/6-31G**水平下的校正相互作用能。表 3.3 中所有结构(参见图 3.1)均无虚频,表明它们对应于势能面上极小点。HF 能量、MP 能量以及经基组叠加误差(BSSE)和零点能(ZPE)校正后的相互作用能一致地表明,3 种二聚体的稳定性排序为Ⅱ≈Ⅲ<Ⅳ,证实了由分子间距给出的预示。

表 3.3 硝胺单体和二聚体的能量、ZPE 和结合能($kJ \cdot mol^{-1}$)①

计算水平	能量	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
MP4//MP2/	E(HF)	−681680.47	−1363393.77	−1363395.81	−1363403.88
6-31G**	E(MP2)	−683570.40	−1367183.30	−1367183.04	−1367189.32
	E(MP4SDTQ)	−683670.24	−1367382.56	−1367382.51	−1367387.93
	ZPE	109.68	227.69	228.30	227.43
	ΔE(HF)		−32.83	−34.87	−42.94
	ΔE(MP2)		−42.50	−42.24	−48.53
	ΔE(MP4SDTQ)		−42.07(21.7)	−42.02(17.0)	−47.44(9.5)
	$\Delta E(HF)_C$		−23.26	−28.14	−36.99
	$\Delta E(MP2)_C$		−25.06	−27.92	−34.13
	$\Delta E(MP4SDTQ)_C$		−23.90	−26.93	−31.85
	$\Delta E(MP4SDTQ)_{C,ZPEC}$		−16.49	−18.98	−24.67
MP4//HF/	E(HF)	−681683.19	−1363399.46	−1363400.05	−1363407.24
6-31G**	E(MP2)	−683500.87	−1367043.74	−1367045.07	−1367051.56
	E(MP4SDTQ)	−683593.24	−1367228.45	−1367230.29	−1367235.92
	ZPE	114.62	233.83	232.93	233.21
	ΔE(HF)		−33.07	−33.66	−40.85
	ΔE(MP2)		−42.00	−43.33	−49.82
	ΔE(MP4SDTQ)		−41.97(22.2)	−43.81(23.2)	−49.44(17.4)
	$\Delta E(HF)_C$		−26.11	−27.13	−35.43
	$\Delta E(MP2)_C$		−29.10	−30.01	−36.89
	$\Delta E(MP4SDTQ)_C$		−28.59	−29.91	−35.52
	$\Delta E(MP4SDTQ)_{C,ZPEC}$		−24.90	−25.32	−31.56

① 括号中的值为[ΔE(MP4STDQ) − ΔE(HF)]/[ΔE(MP4SDTQ)] × 100。

在 MP4/6-31G**//MP2/6-31G** 水平下，Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的 $\Delta E(MP4SDTQ)_C$ 与 $\Delta E(MP2)_C$ 之差分别为 1.16、0.99 和 2.28 $kJ \cdot mol^{-1}$，该差值分别占其相应 $\Delta E(MP4SDTQ)_C$值的 4.9%、3.7%和 7.2%。因此对于较大的体系，MP2 方法也能较好地用于校正相互作用能。从相互作用能还可看出，分子间间距越小(如Ⅳ)或分子间相互作用的原子数越多(如Ⅱ)，则 $\Delta E(MP4SDTQ)_C$ 与 $\Delta E(MP2)_C$ 之差也越大。在所有二聚体中，相关相互作用能($\Delta E^{MP4SDTQ}$)与总相互作用能 ΔE(MP4SDTQ)之比至少为 9.5 %，因此，必须作电子相关能的校正。Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的 $\Delta E(MP4SDTQ)_C$ 与 ΔE(MP4SDTQ)之差分别为 18.2、15.1 和 15.6 $kJ \cdot mol^{-1}$，提示必须作 BSSE 校正。而 ZPE 校正对相互作用能影响远小于 BSSE。在 MP4/6-31G**//MP2/6-31G** 水平下，最稳定二聚体的 BSSE 校正后相互作用能为 −31.85 $kJ \cdot mol^{-1}$，该值在作 ZPE 校正后则为 −24.67 $kJ \cdot mol^{-1}$。

此外，表 3.3 还列出在 MP4/6-31G**//HF/6-31G** 水平下的 HF 能量，*MP* 能量和经校正后的相互作用能。虽然 HF 或 MP 总能量远低于 MP4/6-31G**//

MP2/6-31G** 水平下的相应值，同一种二聚体在两种计算水平下的相互作用能差别较小。Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ相应的 ΔE(HF)值在两种计算水平下的差别分别为 −0.24、1.21 和 2.09 kJ·mol^{-1}，ΔE(MP4SDTQ)值的差别则分别为 0.10、−1.79 和 −2.00 kJ·mol^{-1}。因此，结合能对氢原子的极化基和/或电子相关能校正不敏感。再者，基组对 ΔE^{MP2} 的影响比对 ΔE(HF)的影响大。ZPE 校正值受基组或电子相关的影响较大，这可部分归因于简谐振子计算模型对分子间非简谐振动的近似性。实际上对典型的氢键体系，在 MP2 水平下即使不作 ZPE 校正，所求得的相互作用与实验极好地相符[41]。此时，BSSE 的过度校正值部分地补偿了没有进行 ZPE 校正所引起的误差[42]。

3.1.4 Walden 翻转和内旋转

图 3.2 为 Walden 翻转过程在 $N_1—N_2$ 上的投影。图 3.3 和图 3.4 分别为在 HF/6-31G** 水平下 N_2 上氨基作 Walden 翻转和绕 $N_2—N_1$ 作内旋转时单体及最稳定二聚体Ⅳ的能量变化。Ⅰ和Ⅳ的 Walden 翻转能垒分别为 19.7 和 18.3 kJ·mol^{-1}。但因分子间 H_5 与 O_{10} 原子的相互作用，实际能垒预期小于 18.3 kJ·mol^{-1}，因此，二聚体Ⅳ能自由地进行 Walden 翻转。Ⅰ和Ⅳ绕 $N_2—N_1$ 作内旋转的能垒分别为 70.47 和 103.23 kJ·mol^{-1}，在室温下该转动不能发生。而分子间相互作用使得这种转动更困难。因此可推测，相对于单体而言，二聚体二面角的较大变化是由 Walden 翻转所引起的。

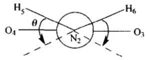


图 3.2　Walden 翻转过程在 $N_2—N_1$ 上的投影

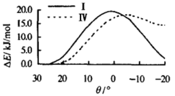


图 3.3　Walden 翻转过程的能量变化

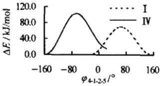


图 3.4　绕 $N_1—N_2$ 轴内旋转时能量随 φ 的变化

3.1.5 自然键轨道(NBO)和 Mulliken 集居

自然键轨道占据数列于表 3.4。考虑到成键和反键轨道对 NBO 的总贡献，与单体相比，所有二聚体的 $N_1—O_3$ 和 $N_7—O_9$ 键得到加强；而Ⅱ和Ⅲ的 $N_1—O_4$ 键以及Ⅲ的 $N_7—O_{10}$ 键被削弱。Ⅱ的 $N_7—O_{10}$ 键不仅没有削弱反而被加强，这部分归因于Ⅱ的分子间相互作用方式不同于Ⅲ。Ⅳ的相互作用较强，以至于其 $N_1—O_4$ 和

$N_7—O_{10}$上的 π 电子向氧原子上的孤电子对提供电子。与单体相比,二聚体 NBO 占据数的变化表明,在分子间相互作用过程中发生电荷的转移和重新分布,分子间相互作用除色散力外,还存在偶极-偶极相互作用。

表 3.4 硝胺单体和二聚体的自然键轨道占据数①

键或孤电子对	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$N_1—N_2$	1.9948	1.9953	1.9953	1.9956
$N_1—O_3$	1.8629	1.8724	1.8761	1.9852
$N_1—O_3$	1.7947	1.7965	1.7971	1.9831
$N_1—O_4$	1.8629	1.8495	1.8277	1.9960
$N_1—O_4\pi$	1.7947	1.8013	1.8107	
$N_2—H_5$	1.9861	1.9848	1.9825	1.9842
$N_2—H_6$	1.9861	1.9850	1.9854	1.9849
O_4 LP(1)	1.9806	1.9805	1.9760	1.9734
O_4 LP(2)	1.9191	1.9245	1.9229	1.9195(1.6088)
$N_1—N_2^*$	0.0835	0.0762	0.0745	0.0725
$N_1—O_3^*$	0.1692	0.1597	0.1584	0.2380
$N_1—O_3^*\pi$	0.2676	0.2655	0.2596	0.3559
$N_1—O_4^*$	0.1692	0.1895	0.2207	0.0475
$N_1—O_4^*\pi$	0.2676	0.2750	0.2594	
$N_2—H_5^*$	0.0061	0.0186	0.0178	0.0257
$N_2—H_6^*$	0.0061	0.0062	0.0061	0.0065
$N_7—N_8$	(1.9948)	1.9945	1.9953	1.9956
$N_7—O_9$	(1.8629)	1.8623	1.8759	1.9852
$N_7—O_9\pi$	(1.7947)	1.7890	1.7967	1.9831
$N_7—O_{10}$	(1.8629)	1.9106	1.8321	1.9960
$N_7—O_{10}\pi$	(1.7947)	1.7923	1.8084	
$N_8—H_{11}$	(1.9861)	1.9837	1.9825	1.9842
$N_8—H_{12}$	(1.9861)	1.9838	1.9854	1.9849
O_{10}LP(1)	(1.9806)	1.9767	1.9758	1.9734
O_{10} LP(2)	(1.9191)	1.9208	1.9229	1.9195(1.6088)
$N_7—N_8^*$	(0.0835)	0.0761	0.0746	0.0725
$N_7—O_9^*$	(0.1692)	0.1640	0.1584	0.2380
$N_7—O_9^*\pi$	(0.2676)	0.2603	0.2591	0.3558
$N_7—O_{10}^*$	(0.1692)	0.1211	0.2136	0.0475
$N_7—O_{10}^*\pi$	(0.2676)	0.3048	0.2652	
$N_8—H_{11}^*$	(0.0061)	0.0061	0.0175	0.0257
$N_8—H_{12}^*$	(0.0061)	0.0061	0.0061	0.0065

① 星号 * 代表反键, Ⅳ的括号中值(1.6088)为 O_4 或 O_{10}的 LP(3), Ⅰ的括号中数值属单体。

除了 NBO 分析之外,分子间 O…H 的 Mulliken 集居分析也特别用于揭示分子间相互作用特征。Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的 $O_{10}\cdots H_5$ 之间的 Mulliken 集居数分别为 0.0212、0.0188 和 0.0274, $O_4\cdots H_{11}$ 之间的 Mulliken 集居数分别为 0.0011、0.0185 和

0.0274,这些数据表明硝胺二聚体中存在弱氢键,其中Ⅳ的 $O_{10}\cdots H_5$ 和 $O_4\cdots H_{11}$ 氢键。比其他二聚体的氢键略强。

3.1.6　热力学性质

在振动分析和统计热力学基础上,求得标准热力学函数热容($C_p^\ominus$)、熵($S_m^\ominus$)和焓($H_m^\ominus$),列于表 3.5。在同一温度下所有二聚体的 $C_p^\ominus$ 值基本相同,但比Ⅰ的 $C_p^\ominus\times 2$ 大 7.6～15.4 J·mol^{-1}·K^{-1}。在 200.0～700.0 K 温度范围内由Ⅰ→Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的过程中,体系的熵和焓均减少。因此,分子间相互作用是放热过程并伴随体系混乱度减小,温度升高使相互作用减弱。焓变次序 $(\Delta H_T)_2\approx(\Delta H_T)_3>(\Delta H_T)_4$ 进一步表明分子间相互作用的顺序为:Ⅳ>Ⅱ≈Ⅲ。由方程 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$,并基于理想气体模型,可求得 298.2 K 时Ⅰ→Ⅳ Gibbs 自由能变化(ΔG)为 14.05 kJ·mol^{-1}。由方程 $\Delta G=-RT\ln K_p$,进一步求得相应的平衡常数为 0.003。这表明,假定体系为 0 K 时的孤立分子,则单体为体系的主要组成。温度降低时,二聚体的比例增加。298.2 K 时 3 种二聚体的比例Ⅱ:Ⅲ:Ⅳ为 1.0:2.2:74.4。

表 3.5　不同温度下硝胺单体和二聚体的热力学性质[①]

结构	温度 /K	$C_p^\ominus$ /J·mol^{-1}·K^{-1}	$S_m^\ominus$ /J·mol^{-1}·K^{-1}	$H_m^\ominus$ /kJ·mol^{-1}	ΔS_T /J·mol^{-1}·K^{-1}	ΔH_T /kJ·mol^{-1}	ΔG_T /kJ·mol^{-1}
Ⅰ	200.00	42.96	247.52	7.09			
	273.15	53.01	262.38	10.60			
	298.15	56.44	267.17	11.96			
	500.00	79.41	302.18	25.84			
	700.00	93.68	331.35	43.26			
Ⅱ	200.00	94.70	319.56	12.23	−175.48	−27.36	7.74
	273.15	117.75	352.52	20.01	−172.24	−26.60	20.45
	298.15	125.22	363.15	23.05	−171.19	−26.28	24.76
	500.00	173.39	440.22	53.56	−164.14	−23.53	58.54
	700.00	202.77	503.61	91.41	−159.09	−20.52	90.84
Ⅲ	200.00	94.12	320.83	12.19	−174.21	−28.91	5.93
	273.15	117.08	353.59	19.92	−171.17	−28.20	18.56
	298.15	124.54	364.17	22.94	−170.17	−27.90	22.84
	500.00	172.81	440.90	53.32	−163.46	−25.28	56.45
	700.00	202.35	504.12	91.07	−158.58	−22.37	88.64
Ⅳ	200.00	93.56	320.44	12.12	−174.60	−37.82	−2.90
	273.15	116.87	353.07	19.83	−171.69	−37.13	9.77
	298.15	124.46	363.64	22.84	−170.70	−36.84	14.05
	500.00	173.23	440.48	53.27	−163.88	−34.17	47.77
	700.00	202.78	503.85	91.11	−158.85	−31.17	80.03

① $\Delta S_T=(S_m^\ominus)_i-2(S_m^\ominus)_Ⅰ$, $\Delta H_T=(H_m^\ominus+E_{HF}+ZPE)_i-2(H_m^\ominus+E_{HF}+ZPE)_Ⅰ$ (i = Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ), $\Delta G_T=\Delta H_T-T\Delta S_T$, 频率校正因子为 0.89。

由本处的 *ab initio* 计算，可得如下结论：(1) Ⅳ 为硝胺最稳定的二聚体，在 MP4/6-31G**//MP2/6-31G** 水平下经 BSSE 校正的结合能为 − 31.85 kJ·mol^{-1}，再经 ZPE 校正的结合能为 − 24.67 kJ·mol^{-1}；(2)二聚体的子体系之间存在弱氢键和偶极-偶极相互作用；(3)相互作用是放热过程并伴随体系混乱度减少。温度降低时，这种现象更为显著；(4)分子间相互作用有助于—NH_2 基的 Walden 翻转，但绕 N_1—N_2 轴的内旋转变得更加困难。

3.2 $(CH_3NHNO_2)_2$ 体系的分子间相互作用

3.2.1 几何构型

HF/6-31G* 水平下的 *N*-甲硝胺单体和二聚体全优化几何构型如图 3.5 所示，相应几何参数列于表 3.6。由图 3.5 知，3 种二聚体中分子之间最小间距依次为：Ⅱ(0.2644nm) > Ⅲ(0.2298nm) > Ⅳ(0.2111nm)；据此推测分子间相互作用依次增强的顺序可能为 Ⅱ < Ⅲ < Ⅳ。从表 3.6 可见，与单体相比，Ⅳ 和 Ⅲ 的键长变化较为显著，其中 Ⅳ 的 N(1)—N(2) 和 N(10)—N(13) 均缩短 1.1pm，N(1)—O(4) 和 N(10)—O(12) 分别增长 0.7pm 和 0.6pm。Ⅲ 的 N(10)—N(13) 缩短 2.3pm，N(10)—O(12) 增长 0.6pm。Ⅱ 的键长变化较小，其中 N(1)—N(2) 和 N(10)—N(13) 均缩短 0.5pm。在多数硝基炸药分子中，若引入氨基则能增强 X—NO_2 (X = N, C, O) 键的强度；Ⅲ 和 Ⅳ 中—NH 基与另一子体系的 X—NO_2 键的间距小而产生相互作用，结果导致 N(10)—N(13) 键较大程度缩短，该键通常被认为是热解和

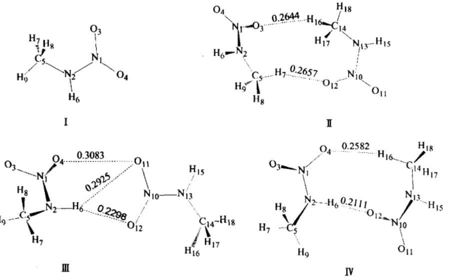


图 3.5　*N*-甲硝胺单体和二聚体的优化结构、分子间距(nm)和原子编号

起爆的引发键[2,38~40]，分子间相互作用导致该键长缩短表明具钝化效应。与单体相比，3 种二聚体的键角变化均在 4.0°之内；二面角除Ⅲ的 $\varphi_{11\text{-}10\text{-}13\text{-}15}$减小 8.2°外，其余变化均在 5.0°之内。由此可见，双分子相互作用对各单体键角的扭曲及单键的转动影响不大。

表 3.6　HF/6-31G* 水平下 *N*-甲硝胺单体和二聚体的优化几何参数①

几何参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$r_{1\text{-}2}$	0.1347	0.1342	0.1346	0.1336
$r_{1\text{-}3}$	0.1193	0.1195	0.1192	0.1193
$r_{1\text{-}4}$	0.1195	0.1195	0.1199	0.1202
$r_{2\text{-}5}$	0.1451	0.1454	0.1452	0.1450
$r_{2\text{-}6}$	0.0996	0.0996	0.0999	0.0998
$r_{5\text{-}7}$	0.1078	0.1076	0.1078	0.1078
$r_{5\text{-}8}$	0.1084	0.1084	0.1083	0.1084
$r_{5\text{-}9}$	0.1081	0.1081	0.1081	0.1080
$r_{10\text{-}11}$	(0.1193)	0.1195	0.1197	0.1192
$r_{10\text{-}12}$	(0.1195)	0.1195	0.1201	0.1201
$r_{10\text{-}13}$	(0.1347)	0.1342	0.1324	0.1336
$r_{13\text{-}14}$	(0.1451)	0.1454	0.1448	0.1455
$r_{13\text{-}15}$	(0.0996)	0.0996	0.0995	0.0996
$r_{14\text{-}16}$	(0.1078)	0.1077	0.1078	0.1077
$r_{14\text{-}17}$	(0.1084)	0.1084	0.1083	0.1083
$r_{14\text{-}18}$	(0.1081)	0.1081	0.1080	0.1080
$\theta_{2\text{-}1\text{-}3}$	117.44	117.64	117.97	117.88
$\theta_{2\text{-}1\text{-}4}$	116.23	116.44	116.23	116.56
$\theta_{1\text{-}2\text{-}5}$	118.16	118.75	117.41	118.47
$\theta_{1\text{-}2\text{-}6}$	109.22	109.25	108.60	110.67
$\theta_{2\text{-}5\text{-}7}$	109.73	110.19	109.82	110.15
$\theta_{2\text{-}5\text{-}8}$	112.41	112.25	112.02	112.13
$\theta_{2\text{-}5\text{-}9}$	106.44	106.22	106.20	106.23
$\theta_{7\text{-}5\text{-}8}$	109.35	109.25	109.88	109.26
$\theta_{7\text{-}5\text{-}9}$	109.15	109.19	109.14	109.46
$\theta_{8\text{-}5\text{-}9}$	109.67	109.66	109.69	109.55
$\theta_{11\text{-}10\text{-}12}$	(126.31)	125.90	125.33	125.44
$\theta_{11\text{-}10\text{-}13}$	(117.44)	116.44	117.11	116.89
$\theta_{12\text{-}10\text{-}13}$	(116.23)	117.64	117.55	117.64
$\theta_{10\text{-}13\text{-}14}$	(118.16)	118.75	120.07	119.47
$\theta_{10\text{-}13\text{-}15}$	(109.22)	109.25	111.43	109.69
$\theta_{14\text{-}13\text{-}15}$	(119.31)	119.47	122.65	120.07
$\theta_{13\text{-}14\text{-}16}$	(109.35)	110.19	109.88	110.34
$\theta_{13\text{-}14\text{-}17}$	(109.15)	112.23	111.82	111.99

续表

几何参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$\theta_{13\text{-}14\text{-}18}$	(109.67)	106.22	106.51	106.07
$\varphi_{3\text{-}1\text{-}2\text{-}5}$	−21.28	−21.54	−23.32	−19.75
$\varphi_{3\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	−162.05	−163.36	−158.75	−163.01
$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}5}$	160.44	160.25	159.01	161.83
$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	19.66	18.43	23.59	18.57
$\varphi_{1\text{-}2\text{-}5\text{-}7}$	65.68	63.86	63.61	67.05
$\varphi_{1\text{-}2\text{-}5\text{-}8}$	−56.24	−58.15	−58.77	−54.85
$\varphi_{1\text{-}2\text{-}5\text{-}9}$	−176.34	−177.99	−178.51	−174.50
$\varphi_{11\text{-}10\text{-}13\text{-}14}$	(160.44)	160.26	165.22	161.32
$\varphi_{11\text{-}10\text{-}13\text{-}15}$	(19.66)	18.45	11.45	16.89
$\varphi_{10\text{-}13\text{-}14\text{-}16}$	(65.68)	63.83	61.67	64.02
$\varphi_{10\text{-}13\text{-}14\text{-}17}$	(−56.24)	−58.22	−60.21	−58.30
$\varphi_{10\text{-}13\text{-}14\text{-}18}$	(−176.34)	−178.03	179.96	−177.94

① 键长：nm，键角和二面角：°，括号中的数据为单体几何参数。

3.2.2 电荷分布及传递

表 3.7 列出各原子上净电荷。与单体相比，Ⅱ的 H(7)、H(16)电荷均增加 0.029e，与该氢原子相连接的 O(12)、O(3)上的电荷则相应地减少 0.017e。O(3)电荷的减少由 H(7)电荷的增加而得到补偿，并且因 O(3)—H(16)间距与 H(7)—O(12)极相近，这种电荷的反向传递相互抵消，致使两个子体系的净电荷传递数为零。此外，子体系内化学键或超共轭作用使 C(5)、N(13)的电荷分别减少 0.0138 和 0.0148e。与单体相比，Ⅲ中 O(12)的电荷减少 0.0384e，而 N(10)和该子体系甲基上各原子的电荷均增加，电荷传递净效果为其中一个子体系的总电荷减少 0.0166e。与单体相比，Ⅳ中 O(12)电荷减少 0.054e，N(10)、O(11)及 H(16)等原子上的电荷有所增加，电荷传递净效果为其中一个子体系的总电荷减少 0.0033e。几何构型的改变以及电荷的传递和重新分布，导致Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的偶极矩分别为 1.819、0.262、2.083 和 1.516Debye。

表 3.7　*N*-甲硝胺单体和二聚体的原子电荷①

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
N(1)	0.7858	0.7916	0.7907	0.7925
N(2)	−0.5116	−0.5131	−0.5193	−0.5480
O(3)	−0.4906	−0.5080	−0.4929	−0.4947
O(4)	−0.4983	−0.4990	−0.5212	−0.5233

续表

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
C(5)	-0.3020	-0.3158	-0.3073	-0.3008
H(6)	0.4071	0.4086	0.4301	0.4656
H(7)	0.2235	0.2525	0.2127	0.2146
H(8)	0.1936	0.1902	0.2028	0.1893
H(9)	0.1926	0.1923	0.1877	0.2014
N(10)	(0.7858)	0.7916	0.8068	0.8053
O(11)	(-0.5116)	-0.4990	-0.5077	-0.4854
O(12)	(-0.4906)	-0.5080	-0.5290	-0.5446
N(13)	(-0.5116)	-0.5131	-0.5073	-0.5140
C(14)	(-0.3020)	-0.3159	-0.2905	-0.3178
H(15)	(0.4071)	0.4086	0.4212	0.4137
H(16)	(0.2235)	0.2526	0.2287	0.2510
H(17)	(0.1936)	0.1901	0.1968	0.1976
H(18)	(0.1926)	0.1930	0.1977	0.1976

① 括号中数据为单体中电荷数。

3.2.3　总能量、零点能和相互作用能

表3.8列出在HF/6-31G*全优化构型下各体系的HF能量、MP能量、分子相互作用能以及经BSSE和ZPE校正后的分子相互作用能。表中所列体系的虚振动频率数均为零，表明Ⅰ～Ⅳ均为相应势能面上的极小点。由表3.8可见，体系HF总能量Ⅱ>Ⅲ>Ⅳ。但经MP校正电子相关后总能量Ⅱ>Ⅳ>Ⅲ。由于Ⅲ的电子相关效应最强，致使相互作用能ΔE(HF)：|Ⅳ|>|Ⅲ|>|Ⅱ|，而ΔE(MP)：|Ⅲ|>|Ⅳ|>|Ⅱ|。但同时Ⅲ的BSSE也比Ⅱ和Ⅳ大，经BSSE校正后的总相互作用能依次增强的顺序为Ⅱ<Ⅲ<Ⅳ。Ⅲ的最小分子间距虽不及Ⅳ小，但其电子相关作用和BSSE均比Ⅳ大，这与其中存在3对原子间作用，特别是其中O…O近距离作用有关(见图3.5)。Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_C$与相应的$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$的差值分别为0.62、1.54和1.30 kJ·mol^{-1}，该差值分别只占$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_C$的5.8%、8.1%和6.1%，表明为节省机时，经MP2校正即可获得较好结果。3种二聚体的MP4相关相互作用能$\Delta E^{\mathrm{MP4SDTQ}}$与总相互作用能$\Delta E$(MP4SDTQ)之比在16.8%～26.3%之间，可见考虑相关相互作用能是很重要的。所有体系的$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_C$与$\Delta E$(MP4SDTQ)均相差很大，确证BSSE校正极为重要；而与之相比零点能的校正较为次要。经BSSE和ZPE校正后的N-甲硝胺二聚体的最大相互作用能为-18.81 kJ·mol^{-1}。

表 3.8 N-甲硝胺单体和二聚体的总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)①

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
E(HF)	-784162.44	-1568339.00	-1568349.79	-1568351.42
E(MP2)	-786323.55	-1572664.62	-1572682.03	-1572679.80
E(MP4SDTQ)	-786458.05	-1572933.08	-1572949.89	-1572948.06
ZPE	193.63	388.49	389.60	389.61
ΔE(HF)		-14.12	-24.90	-26.54
ΔE(MP2)		-17.51	-34.93	-32.70
ΔE(MP4SDTQ)		-16.98(16.8)	-33.78(26.3)	-31.96(17.0)
$\Delta E(\text{HF})_C$		-11.41	-16.83	-21.72
$\Delta E(\text{MP2})_C$		-11.36	-20.54	-22.45
$\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$		-10.74	-19.00	-21.15
$\Delta E(\text{MP4SDTQ})_{C,ZPEC}$		-9.51	-16.66	-18.81

① 括号中的数据为[ΔE(MP4SDTQ) - ΔE(HF)]/ΔE(MP4SDTQ) × 100%。

对相互作用能最大的构型Ⅳ,在 HF/6-31G* 水平下计算了其 C(14)甲基绕 N(13)—C(14)轴内旋转过程中体系总能量的变化,其结果见图 3.6。从图 3.6 可见,较大的旋转能垒和较小的旋转能垒分别为 11.87 kJ·mol⁻¹和 6.72 kJ·mol⁻¹,在甲基转动过程中由于甲基氢与 O(4)的相互作用使实际旋转能垒介于上述两值之间。$\phi_{10\text{-}13\text{-}14\text{-}16}$为 65°时的能量极小点与其他能量极小点的能差为 -5.15 kJ·mol⁻¹,该能差可视为甲基氢与O(4)相互作用所造成。取能量极大点的构型之一计算其能量,经 BSSE 校正后该构型的分子相互作用能 $\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$ 为 -10.81 kJ·mol⁻¹。与Ⅳ的 $\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$ 相差 43%,虽然甲基在转动时与 O(4)邻近的氢原子将会延 O(4)方向伸长并导致该极大点的 $\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$ 有所下降,但毕竟可说明甲基的自由旋转将对Ⅳ的相互作用能影响较大。

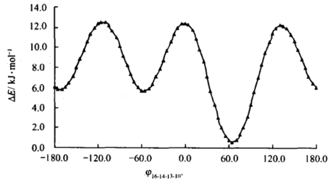


图 3.6 最稳定二聚体在 N(13)—C(14)轴上内旋转时能量的变化

3.2.4 自然键轨道和 Mulliken 集居分析

各体系的自然键轨道(NBO)占据数列于表 3.9。与单分子体系相比,二聚体的 N—N、N—O 键(或反键)和 N 上孤电子对的 NBO 总数均变化较大,说明相互作用的分子间产生偶极-偶极作用。例如,与单分子体系相比,Ⅱ的 N(1)—O(3)、N(10)—O(12)、N(1)—O(3)* 和 N(10)—N(12)* 的 NBO 占据总数(对双键包含(1)、(2)部分)分别增大 0.0020、0.0047、0.0079 和 0.0061,而 N(1)—N(2)* 和 N(10)—N(13)* 均减少 0.0022,考虑到对成键及反键 NBO 的总效应,则表明二聚体中 N(1)—N(2)和 N(10)—N(13)得到加强,而 N(1)—O(3)和 N(10)—O(12)被削弱。我们还重点考察了二聚体分子间 O…H 的 Mulliken 集居数,由Ⅱ中集居数 O(3)…H(16):0.0057 和 O(12)…H(7):0.0056;Ⅲ中 O(12)…H(6):0.0161 和 O(11)…H(6):−0.0005;以及Ⅳ中 O(4)…H(16):0.0105 和 O(12)…H(6):0.0153,联系它们的原子间距(图 3.5)可见,在 *N*-甲硝胺二聚体中存在较弱的氢键,其中Ⅲ的 O(12)…H(6)和Ⅳ的 O(4)…H(16)、O(12)…H(6)氢键相对较强。

表 3.9 HF/6-31G* 水平下 *N*-甲硝胺单体和二聚体的自然键轨道占据数(a.u.)①

键或孤电子对	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
N1—N2	1.9941	1.9942	1.9941	1.9929
N1—O3(1)	1.8571	1.8594	1.8693	1.8690
N1—O3(2)	1.8070	1.8067	1.8039	1.7915
N1—O4(1)	1.8193	1.8235	1.8164	1.9046
N1—O4(2)	1.8296	1.8261	1.8304	1.7906
N2—C5	1.9895	1.9892	1.9887	1.9900
N10—O11(1)	1.8193	1.8237	1.7968	1.8462
N10—O11(2)	1.8296	1.8250	1.8360	1.8107
N10—O12(1)	1.8571	1.8637	1.9559	1.8401
N10—O12(2)	1.8070	1.8051	1.8060	1.8138
N10—N13	1.9941	1.9942	1.9942	1.9932
N13—C14	1.9895	1.9892	1.9897	1.9903
N2	1.8282	1.8195	1.8272	1.8469
O3(1)	1.9794	1.9789	1.9794	1.9804
O3(2)	1.9112	1.9135	1.9123	1.9123
O4(1)	1.9795	1.9795	1.9795	1.9772
O4(2)	1.9135	1.9142	1.9171	1.9179
O11(1)	1.9795	1.9795	1.9790	1.9804
O11(2)	1.9135	1.9142	1.9148	1.9157
O12(1)	1.9794	1.9789	1.9775	1.9789

续表

键或孤电子对	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
O12(2)	1.9112	1.9135	1.9158	1.9157
N13	1.8282	1.8196	1.7830	1.8297
N1—N2*	0.0950	0.0928	0.0920	0.0999
N1—O3*(1)	0.1881	0.1869	0.1728	0.1589
N1—O3*(2)	0.2641	0.2732	0.2686	0.2636
N1—O4*(1)	0.2438	0.2372	0.2514	0.1266
N1—O4*(2)	0.2192	0.2247	0.2183	0.2984
N2—C5*	0.0081	0.0081	0.0081	0.0067
N10—O11*(1)	0.2438	0.2359	0.2620	0.1976
N10—O11*(2)	0.2192	0.2259	0.1920	0.2448
N10—O12*(1)	0.1881	0.1811	0.0809	0.2088
N10—O12*(2)	0.2641	0.2772	0.3382	0.2610
N10—N13*	0.0950	0.0928	0.0879	0.0987
N13—C14*	0.0081	0.0081	0.0081	0.0069

① 带 * 者为反键。

3.2.5 热力学性质

在振动分析的基础上，基于统计热力学，求得各体系在不同温度下的标准恒压热容($C_p^\ominus$)、标准熵($S_m^\ominus$)和标准焓($H_m^\ominus$)列于表 3.10。从表 3.10 可见，Ⅱ～Ⅳ的 $C_p^\ominus$ 十分接近。由于分子间作用，使相同温度下Ⅱ～Ⅳ的 $C_p^\ominus$ 比Ⅰ的 $C_p^\ominus\times2$ 大 15.6～16.9 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。由Ⅰ→Ⅱ～Ⅳ的过程因形成二聚体增加了体系的有序性，故熵值减少，并随温度升高其减少幅度下降；在同一温度下Ⅲ的熵值减少程度比Ⅳ大，这与其存在 3 对较短的分子间距导致其有序性增加有关，而Ⅱ的分子间最小间距比Ⅲ或Ⅳ大，其熵值减少程度比Ⅲ或Ⅳ小得多。因双分子相互作用使聚合过程焓值减少，故表现为放热过程，$|\Delta H_T|$ 随温度升高而减小，表明升温使分子间相互作用减弱。而在同一温度下 $(\Delta H_T)_{Ⅱ}>(\Delta H_T)_{Ⅲ}>(\Delta H_T)_{Ⅳ}$，进一步说明Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的分子间相互作用依次增强。由 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 可求得不同温度下的 ΔG，在 298.2K 时由Ⅰ→Ⅳ的 ΔG 为 10.02 $kJ\cdot mol^{-1}$，根据 $\Delta G=-RT\ln K_p$ 求得Ⅰ⇌Ⅳ平衡常数为 0.0176，说明在室温下甲硝胺以单体为主，而温度降低使二聚体所占比例增大。由表 3.10 还可求出 298.2K 时 3 种二聚体的比例为Ⅱ：Ⅲ：Ⅳ＝1∶1.23∶8.91。ΔG 随温度的变化梯度($\Delta G/\Delta T$)依次增加的顺序为：Ⅱ＜Ⅳ＜Ⅲ，以至在高温时Ⅱ的 ΔG 最小，说明随温度增加在二聚体总量减小的同时三者的比例有所变化，高温下Ⅱ的比例增加。

表 3.10　不同温度下 *N*-甲硝胺单体和二聚体的热力学性质(频率校正因子 = 0.96)①

结构	温度 /K	$C_p^{\ominus}$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$S_m^{\ominus}$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$H_m^{\ominus}$ /kJ·mol⁻¹	ΔS_T /mol⁻¹·K⁻¹	ΔH_T /kJ·mol⁻¹	ΔG_T /kJ·mol⁻¹
Ⅰ	298.2	74.56	298.53	15.54			
	400.0	90.91	322.73	23.97			
	500.0	105.89	344.65	33.82			
	600.0	118.91	365.14	45.08			
	700.0	129.95	384.32	57.54			
	800.0	139.30	402.30	71.01			
Ⅱ	298.2	165.99	514.67	34.95	−82.39	−9.02	15.55
	400.0	198.67	568.03	53.53	−77.43	−7.3	23.67
	500.0	228.59	615.63	74.92	−73.67	−5.61	31.23
	600.0	254.59	659.67	99.11	−70.61	−3.94	38.43
	700.0	276.64	700.62	125.70	−68.02	−2.27	45.34
	800.0	295.29	738.81	154.32	−65.79	−0.59	52.04
Ⅲ	298.2	165.37	481.22	34.15	−115.84	−19.5	15.04
	400.0	198.08	534.39	52.66	−111.07	−17.85	26.58
	500.0	228.09	581.88	74.00	−107.42	−16.21	37.50
	600.0	254.19	625.83	98.15	−104.45	−14.58	48.09
	700.0	276.32	666.73	124.71	−101.91	−12.94	58.40
	800.0	295.04	704.88	153.30	−99.72	−11.29	68.49
Ⅳ	298.2	164.92	493.18	34.31	−103.88	−20.96	10.02
	400.0	197.80	546.24	52.79	−99.22	−19.34	20.35
	500.0	227.90	593.68	74.10	−95.62	−17.73	30.08
	600.0	254.06	637.60	98.24	−92.68	−16.11	39.50
	700.0	276.22	678.48	124.78	−90.16	−14.49	48.62
	800.0	294.96	716.62	153.36	−87.98	−12.85	57.53

①$\Delta S_T = (S_m^{\ominus})_i - 2(S_m^{\ominus})_Ⅰ$，$\Delta H_T = (H_m^{\ominus} + E_{HF} + ZPE)_i - 2(H_m^{\ominus} + E_{HF} + ZPE)_Ⅰ$ (i = Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ)，$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$。

3.3　二甲硝胺多聚体的分子间相互作用

3.3.1　几何构型

二甲硝胺(DMNA)及其多聚体的稳定结构如图 3.7 所示。表 3.11 列出 HF/6-31G* 水平下 DMNA 及其多聚体的优化几何参数。单体具 C_s 对称性，其中的 N—NO_2 原子共面，而 C(5)和 C(6)在平面之外，这与前人的计算结果或低温晶体时的对称性相符，但与实验所得气相下的 C_{2V}对称性不同[43,44]。这种差别缘

于氨基的平面和锥形结构能垒小，可相互转换[37]。在二聚体中两个单体分子之间形成 4 元、6 元或 8 元环状结构，三聚体则为 4 元或 6 元环状结构。其中最小分子间距排序：Ⅱa(0.2811nm) > Ⅱb(0.2675nm) ~ Ⅱc(0.2678nm) > Ⅲa (0.2637nm) ~ Ⅲb(0.2642nm)。从分子间距和 O…H 数目可推测分子间相互作用的强弱为 Ⅱa≈Ⅱb < Ⅱc < Ⅲa < Ⅲb。与单体相比，二聚和三聚体的 N(1)—N(2)，N(14)—N(15)和 N(25)—N(26) 长度减小 0.9～2.4 pm，二聚和三聚体位于分子间相互作用环状结构之上的 N—O 键最大增长值分别为 0.6 pm 和 1.1 pm。二聚体键长的变化小于三聚体。硝基炸药的 X—NO_2(X = N, C, O)键通常视为热解起爆引发键[2,38-40]。因分子间相互作用而导致所有聚合体中的 N—NO_2 键均缩短(以Ⅲb 中最明显)，故可推测这将在一定程度上减小体系的感度。5 种聚合体的键角和二面角与单体相比变化均较小，预示分子间相互作用对键弯曲或内旋转影响非常小。

表 3.11　HF/6-31G* 水平下 DMNA 及其聚合体的优化几何参数①

结构	参数				
Ⅰ	r_{1-2} 0.1344	r_{2-5} 0.1455	θ_{2-1-3} 117.41	θ_{2-5-7} 110.04	$\varphi_{3-1-2-6}$ −16.31
	r_{1-3} 0.1197	r_{5-7} 0.1077	θ_{1-2-5} 115.80	$\varphi_{3-1-2-4}$ 178.7	$\varphi_{3-1-2-5}$ −165.04
	r_{5-9} 0.1079	r_{5-8} 0.1085			
Ⅱa	r_{1-2} 0.1333	r_{2-5} 0.1456	r_{18-24} 0.1077	r_{14-15} 0.1335	$\theta_{15-18-24}$ 106.99
	r_{1-3} 0.1201	r_{2-6} 0.1456	r_{13-14} 0.1199	r_{15-17} 0.1455	$\varphi_{3-1-2-4}$ 178.9
	r_{1-4} 0.1200	r_{17-21} 0.1077	r_{14-16} 0.1199	$\theta_{15-17-21}$ 106.99	$\varphi_{13-14-16-15}$ 178.7
Ⅱb	r_{1-2} 0.1337	r_{2-5} 0.1455	r_{6-12} 0.1078	r_{14-15} 0.1333	$\theta_{15-14-16}$ 117.67
	r_{1-3} 0.1199	r_{2-6} 0.1456	r_{13-14} 0.1201	r_{15-17} 0.1456	$\varphi_{3-1-2-4}$ 178.8
	r_{1-4} 0.1199	r_{5-9} 0.1078	r_{14-16} 0.1199	θ_{2-6-12} 107.33	$\varphi_{13-14-16-15}$ 178.7
Ⅱc	r_{1-2} 0.1333	r_{2-5} 0.1459	r_{18-22} 0.1082	r_{14-15} 0.1333	θ_{2-5-8} 111.68
	r_{1-3} 0.1198	r_{2-6} 0.1457	r_{13-14} 0.1198	r_{15-17} 0.1457	$\varphi_{3-1-2-4}$ 178.3
	r_{1-4} 0.1203	r_{5-8} 0.1082	r_{14-16} 0.1203	θ_{2-1-4} 117.82	$\varphi_{13-14-16-15}$ 178.2
Ⅲa	r_{1-2} 0.1333	r_{5-9} 0.1077	r_{15-17} 0.1457	θ_{1-2-6} 116.51	$\theta_{27-25-26}$ 117.75
	r_{1-3} 0.1200	r_{6-12} 0.1077	r_{25-27} 0.1199	θ_{2-6-12} 107.06	$\varphi_{3-1-2-4}$ 178.9
	r_{1-4} 0.1200	r_{13-14} 0.1202	r_{25-26} 0.1331	$\theta_{13-14-15}$ 117.91	$\varphi_{13-14-16-15}$ 178.9
	r_{2-5} 0.1455	r_{14-16} 0.1204	r_{26-30} 0.1456	$\theta_{14-15-17}$ 117.00	$\varphi_{27-25-26-28}$ 179.0
	r_{2-6} 0.1456	r_{14-15} 0.1324	θ_{3-1-2} 117.57	$\theta_{15-17-21}$ 107.32	
Ⅲb	r_{1-2} 0.1328	r_{6-10} 0.1081	r_{18-22} 0.1082	θ_{1-2-6} 116.46	$\theta_{25-26-30}$ 116.78
	r_{1-3} 0.1204	r_{13-14} 0.1202	r_{25-26} 0.1320	θ_{2-6-10} 111.54	$\theta_{26-30-34}$ 111.47
	r_{1-4} 0.1200	r_{14-16} 0.1199	r_{25-28} 0.1208	$\theta_{13-14-15}$ 117.70	$\varphi_{3-1-2-4}$ 177.9
	r_{2-5} 0.1457	r_{14-15} 0.1334	r_{26-30} 0.1459	$\theta_{14-15-18}$ 115.85	$\varphi_{13-14-16-15}$ 177.7
	r_{2-6} 0.1460	r_{15-17} 0.1458	r_{30-34} 0.1080	$\theta_{15-17-20}$ 111.48	$\varphi_{27-25-26-28}$ 178.9
	r_{5-8} 0.1082	r_{17-20} 0.1082	θ_{3-1-2} 117.92	$\theta_{27-25-26}$ 118.21	

①键长单位为 nm，键角和二面角单位为°。

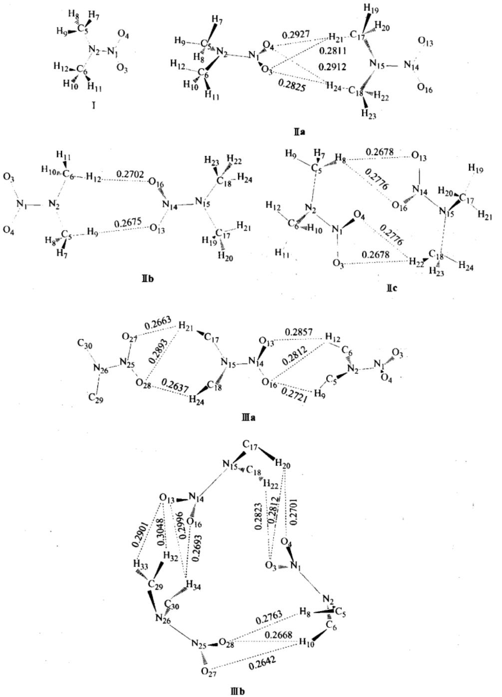


图 3.7　DMNA 及其聚合体的优化结构、分子间距(nm)和原子编号

(三聚体仅展示参与相互作用的氢原子)

3.3.2 原子净电荷和电荷转移

表 3.12 列出原子净电荷。在由单体形成二聚体时电荷的重新分布主要发生在分子间相邻近的 O…H 原子上。二聚体中参与分子间相互作用的氢原子失去 0.0279～0.0422 e，而与这些氢原子相互作用的氧原子则得到 0.0046～0.0295 e。三聚体中参与分子间相互作用的氢原子失去 0.0059～0.0519 e，氧原子则得到 0.0059～0.0524 e。三聚体中原子净电荷的变化大于二聚体，显示其分子间相互作用的协同效应。**Ⅲb** 中的原子具有最大的电荷转移数，再次表明 **Ⅲb** 的分子间相互作用相对较强。对二聚体而言，电荷转移的结果使 **Ⅱa** 和 **Ⅱb** 中的一个子分子体系分别得到 0.0118 e 和 0.0192 e。**Ⅱc** 的 4 个 O…H 相互作用两两成对，且极性方向相反，因而 **Ⅱc** 的两个子体系之间无净电荷转移。对三聚体，电荷转移的结果使 **Ⅲa** 的链状结构末端子分子体系得到 0.0204 e，与此相反，**Ⅲb** 中因其相互作用的分子构成环状结构，各子分子体系间几乎无净电荷转移。**Ⅱa**、**Ⅱb**、**Ⅱc**、**Ⅲa** 和 **Ⅲb** 的偶极矩分别为 10.92，10.79，0.00，16.27 和 3.51 deb，对 **Ⅱa**、**Ⅱb** 和 **Ⅲa** 而言，该值与单体偶极矩(4.85deb)的加和值相近似。

表 3.12 DMNA 及其聚合体的原子电荷①

原子	Ⅰ	Ⅱa	Ⅱb	Ⅱc	Ⅲa	Ⅲb
N(1)	0.8306	0.8331	0.8304	0.8396	0.8308[0.8400]	0.8462[0.8446]
N(2)	−0.4426	−0.4424	−0.4432	−0.4346	−0.4453[−0.4440]	−0.4340[−0.4449]
O(3)	−0.5078	−0.5164	−0.5173	−0.5146	−0.5210[−0.5137]	−0.5435[−0.5232]
O(4)	−0.5078	−0.5158	−0.5188	−0.5372	−0.5224[−0.5261]	−0.5207[−0.5602]
C(5)	−0.2857	−0.2837	−0.2982	−0.3007	−0.2888[−0.2830]	−0.2875[−0.2731]
C(6)	−0.2858	−0.2838	−0.2991	−0.2884	−0.2900[−0.2837]	−0.2993[−0.2801]
H(7)	0.2265	0.2275	0.2138	0.2164	0.2077[0.2265]	0.2130[0.1987]
H(8)	0.1877	0.1951	0.1797	0.2299	0.1820[0.1968]	0.2193[0.2213]
H(9)	0.1854	0.1907	0.2196	0.1798	0.2167[0.1919]	0.1831[0.1913]
H(10)	0.1877	0.1953	0.1818	0.2087	0.1835[0.1966]	0.2396[0.2320]
H(11)	0.2266	0.2280	0.2117	0.2177	0.2065[0.2275]	0.2106[0.2020]
H(12)	0.1854	0.1906	0.2205	0.1835	0.2200[0.1919]	0.1795[0.1892]
O(13)	(−0.5078)	−0.5189	−0.5221	−0.5146	−0.5260	−0.5333
N(14)	(0.8306)	0.8308	0.8395	0.8396	0.8328	0.8453
N(15)	(−0.4426)	−0.4443	−0.4441	−0.4346	−0.4425	−0.4362
O(16)	(−0.5078)	−0.5192	−0.5123	−0.5372	−0.5291	−0.5172
C(17)	(−0.2857)	−0.2898	−0.2833	−0.2884	−0.2983	−0.3021
C(18)	(−0.2858)	−0.2898	−0.2836	−0.3007	−0.2944	−0.2882
H(19)	(0.2265)	0.2106	0.2277	0.2177	0.2129	0.2126
H(20)	(0.1877)	0.1828	0.1943	0.2087	0.1887	0.2300
H(21)	(0.1854)	0.2133	0.1905	0.1835	0.2280	0.1780
H(22)	(0.1877)	0.1827	0.1948	0.2299	0.1876	0.2118
H(23)	(0.2266)	0.2101	0.2276	0.2165	0.2153	0.2157
H(24)	(0.1854)	0.2134	0.1904	0.1798	0.2248	0.1798

① 括号中的数据为单体的电荷数，方括号中的数据属于编号 25～36 的第三个子分子。

3.3.3 振动频率和强度

计算所得 DMNA 及其多聚体的红外吸收强度(KM·mol^{-1})对振动频率的关系(cm^{-1}) 如图 3.8 所示。强度大于 500 KM·mol^{-1}为 N—O 键伸缩和摇摆振动，该振动引起较大的偶极矩变化。与单体相比，这两个吸收强度大的表现为红移(−19 cm^{-1}) 并且强度增大。红移现象表明 N—O 略微减弱。而在 3230～3390 cm^{-1}范围的吸收表现为蓝移(+15 cm^{-1})，这些振动模式归属于甲基氢原子的运动。此外，在约 1670 cm^{-1}处 C—H 的摇摆振动也表现出蓝移;该蓝移可能与分子间相互作用的氧原子所产生的场效应有关。众所周知，在含 X—H (X=O, N, F, Cl)体系中所形成的正常氢键应导致 X—H 伸缩频率产生较大的红移。由此判断，DMNA 多聚体中的氢键效应很小。

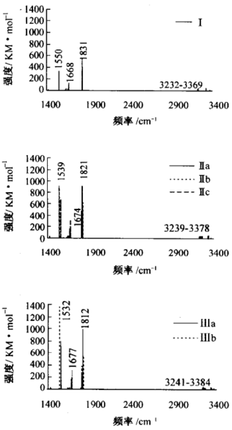


图 3.8　DMNA 及其聚合体的红外光谱强度(KM·mol^{-1})-频率图(cm^{-1})

3.3.4　相互作用能和协同效应

分子间相互作用协同效应对相互作用能的贡献为(以三聚体 ABC 为例)[45]

$$E_{\text{nopair}} = \Delta E_{\text{ABC}}(\text{ABC}) - \Delta E_{\text{AB}}(\text{ABC}) - \Delta E_{\text{AC}}(\text{ABC}) - \Delta E_{\text{BC}}(\text{ABC}) \quad (2.1)$$

式中的括号表示在作能量计算时包含多聚体的基组。

表 3.13 给出多聚体的结合能、经校正后的结合能和协同效应的贡献。表 3.13 中的所有结构均无虚频，对应于势能面上的极小点。经 BSSE 和 ZPE 校正后的结合能表明，多聚体的稳定性排序为Ⅱa～Ⅱb＜Ⅱc＜Ⅲa＜Ⅲb。

表 3.13　DMNA 及其聚合体的结合能和协同效应能量(kJ·mol⁻¹)①

基组	能量	Ⅱa	Ⅱb	Ⅱc	Ⅲa	Ⅲb
6-31G*	$\Delta E(\text{HF})$	−17.26	−17.07	−29.42	−37.91	−55.89
	$\Delta E(\text{MP2})$	−24.70(30.1)	−24.30(29.8)	−48.21(39.0)	−53.62(29.3)	−91.14(38.7)
	$\Delta E(\text{HF})_{\text{C}}$	−11.40	−12.19	−18.12	−26.85	−35.51
	$\Delta E(\text{MP2})_{\text{C}}$	−13.73	−14.32	−28.37	−31.87	−53.89
	$\Delta E(\text{MP2})_{\text{C,ZPE}}$	−12.30	−12.77	−24.68	−28.72	−47.27
	$E_{\text{nopair,MP2}}$				−1.50	−2.97
6-311G*	$\Delta E(\text{HF})$	−16.66	−17.01	−29.02	−37.15	−55.50
	$\Delta E(\text{MP2})$	−23.71	−23.41	−46.58	−51.22	−88.74
	$\Delta E(\text{HF})_{\text{C}}$	−10.87	−11.94	−18.75	−25.81	−36.15
	$\Delta E(\text{MP2})_{\text{C}}$	−12.09	−13.01	−26.98	−28.49	−50.89

① 括号中的数值为$[\Delta E(\text{MP2}) - \Delta E(\text{HF})]/\Delta E(\text{MP2}) \times 100$, E_{nopair}, 为协同效应能。

虽然 MP4SDTQ 方法给出更为精确的电子相关能，但对较大的体系，受计算资源限制，若无法作 MP4 计算，则 MP2 也不失为较好的方法。在 MP2/6-31G*//HF/6-31G* 水平下，在所有多聚体中相关相互作用能与总结合能之比(即$[\Delta E(\text{MP2}) - \Delta E(\text{HF})]/\Delta E(\text{MP2})$，见表 3.13 括号中数值）至少为 29.3%，可见相关能计算必须考虑电子相关能的贡献。**Ⅱa**，**Ⅱb**，**Ⅱc**，**Ⅲa** 和 **Ⅲb** 的$\Delta E(\text{MP2})_{\text{C}}$与$\Delta E(\text{MP2})$之差分别为 11.0，10.0，19.8，21.8 和 37.3 kJ·mol⁻¹，表明作 BSSE 校正的必要性。而 ZPE 校正对结合能的影响远比 BSSE 校正小。在 MP2/6-31G*//HF/6-31G* 水平下，经 BSSE 和 ZPE 校正后，最稳定二聚体和三聚体的结合能分别为 −24.68 和 −47.27 kJ·mol⁻¹。由分子集聚数目增加时结合能的变化可知，从二聚体到三聚体的变化过程中存在协同相互作用。环状三聚体(**Ⅲb**)比链状三聚体(**Ⅲa**)有更强的相互作用协同效应。

此外，为了验证所用的基组，表 3.13 还列出在 MP2/6-311G*//HF/6-31G* 水平下的结合能。由表 3.13 可知，在该水平下，校正前后的结合能与是 6-31G* 基

组的相应计算结果很相近。因此,6-31G* 基组适合本节所研究的体系。本节讨论中均以 6-31G* 基组下的优化几何构型为准。

3.3.5 自然键轨道和 Mulliken 集居

电子供体(donor)轨道 i、电子受体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E 列于表 3.14。NBO 轨道相互作用强度与稳定化能 E 成正比。所有氧原子作为电子供体向其邻近的 C—H 反键提供孤电子对,使分子间 O⋯H 作用得到加强。在二聚体中,Ⅱb 的 NBO 轨道相互作用比Ⅱa 或Ⅱc 强,尽管Ⅱc 的分子间间距与Ⅱb 相近。这表明Ⅱc 的相互作用能主要由色散能和静电作用能构成。二聚体中最大的 NBO 稳定化能($3.31 kJ \cdot mol^{-1}$)属于Ⅱb 的 O(16)孤电子对电子给体向 C(6)—H(12)反键提供电子;尽管在所有二聚体中(Ⅱb)O(16)⋯H(12)间距并不是最小的;这可归因于其合适的重叠方向。三聚体中的 NBO 相互作用一般说来比二聚体强得多。二种三聚体中的 NBO 稳定化能基本相同。

表 3.14　分子间自然键轨道及其相互作用稳定化能($kJ \cdot mol^{-1}$)①

二聚体	供体	受体(BD*)	E	三聚体	供体	受体(BD*)	E
Ⅱa	LP(1) O3	C17—H21	0.63	Ⅲa	LP(1)O27	C17—H21	1.34
	LP(1) O3	C18—H24	0.59		LP(2)O27	C17—H21	3.85
	LP(2) O3	C17—H21	1.80		LP(1)O28	C18—H24	2.59
	LP(2) O3	C18—H24	1.80		LP(2)O28	C17—H21	1.09
	LP(2) O4	C17—H21	0.79		LP(2)O28	C18—H24	3.14
	LP(2) O4	C18—H24	0.92		LP(2)O13	C5—H9	1.26
Ⅱb	LP(1) O13	C5—H9	2.43		LP(2)O13	C6—H12	0.92
	LP(2) O13	C5—H9	3.01		LP(1)O16	C5—H9	0.63
	LP(1) O16	C6—H12	1.17		LP(2)O16	C5—H9	2.26
	LP(2) O16	C6—H12	3.31		LP(2)O16	C6—H12	2.13
Ⅱc	LP(1) O3	C18—H22	0.84	Ⅲb	LP(1) O16	C30—H34	1.13
	LP(2) O3	C18—H22	1.84		LP(2) O16	C30—H34	2.22
	LP(2) O4	C18—H22	0.79		LP(1) O3	C18—H22	1.51
	LP(1) O13	C5—H8	0.84		LP(2) O3	C17—H20	1.13
	LP(2) O13	C5—H8	1.84		LP(1) O4	C17—H20	1.17
	LP(2) O16	C5—H8	0.79		LP(2) O4	C17—H20	3.64
					LP(1) O27	C6—H10	1.09
					LP(2) O27	C6—H10	2.59
					LP(1) O28	C5—H 8	1.34
					LP(2) O28	C6—H10	1.21

① LP 为孤电子对，BD* 表示反键。

除了 NBO 分析外,从分子间 O⋯H 键的 Mulliken 集居数也可揭示分子间相互

作用的强弱和本质。Ⅱa、Ⅱb、Ⅱc、Ⅲa 和Ⅲb 的分子间 O…H 键的 Mulliken 集居数分别为:0029～0.0057、0.0066～0.0080、0.0032～0.0062、0.0039～0.0088 和 0.0017～0.0084;所有这些值均小于正常氢键的相应值,这也表明,在 DMNA 多聚体中氢键很弱,分子间相互作用以色散能和静电作用为主;且三聚体的分子间相互作用比二聚体强。

3.3.6 热力学性质

在振动分析和统计热力学的基础上,求得各种多聚体的标准热力学函数:热容($C_p^\ominus$)、熵($S_m^\ominus$)和焓($H_m^\ominus$),其结果列于表 3.15。同一温度下相同分子数的聚合体的 $C_p^\ominus$ 值相近,但二聚体和三聚体在 200～800 K 时的 $C_p^\ominus$ 值比单体的 $C_p^\ominus$ 值分别大 14.3～16.8 J·mol^{-1}·K^{-1}和 29.9～33.0 J·mol^{-1}·K^{-1}。在形成聚合体的过程中,在 200～800 K 温度范围,熵和焓均减小。Ⅱc 的熵值比Ⅱa 或Ⅱb 的熵值减小更多,这显然是由于Ⅱc 具有较高的对称性(C_i)因而其混乱度较小所引起。Ⅲb 的熵值减小程度比Ⅲa 小,因前者有环状结构及较多的分子间近距离作用。总之,分子间相互作用是一个放热过程,并伴随着熵值减小。相互作用的强度随温度增加而减弱。相互作用过程中焓变的次序$(\Delta H_T)_{\mathrm{II a}} \approx (\Delta H_T)_{\mathrm{II b}} > (\Delta H_T)_{\mathrm{II c}} \approx (\Delta H_T)_{\mathrm{III a}} > (\Delta H_T)_{\mathrm{III b}}$,其给出分子间相互作用强弱次序为Ⅱa≈Ⅱb<Ⅱc≈Ⅲa<Ⅲb,该顺序与由结合能得出的结果基本相同,惟一的例外是在 800K 时$(\Delta H_T)_{\mathrm{II c}}$比$(\Delta H_T)_{\mathrm{III a}}$小得多。由方程式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 和理想气体的计算模型可得,298.15 K 时Ⅰ→Ⅱc 和Ⅰ→Ⅲb 过程的 Gibbs 自由能变化值(ΔG)分别为 14.37 和 30.40 kJ·mol^{-1}。因不同二聚或三聚体 ΔH_T 值的差别不大,熵效应可以改变由焓变值所决定的相互作用强弱次序,即 ΔG_T 给出的稳定性次序不同于 ΔH_T。在低温下 ΔG_T 给出的稳定次序为Ⅱa≈Ⅱb≈Ⅲa≈Ⅲb<Ⅱc,但在高温下则为Ⅱa≈Ⅱb>Ⅱc≈Ⅲa>Ⅲb,这些结果仅在理想气体模型下适用。

表 3.15 不同温度下 DMNA 及其聚合体的热力学性质①

结构	温度 /K	$C_p^\ominus$ /J·mol^{-1}·K^{-1}	$S_m^\ominus$ /J·mol^{-1}·K^{-1}	$H_m^\ominus$ /kJ·mol^{-1}	ΔS_T /J·mol^{-1}·K^{-1}	ΔH_T /kJ·mol^{-1}	ΔG_T /kJ·mol^{-1}
Ⅰ	200.00	74.99	294.74	10.73			
	298.15	93.19	328.01	18.97			
	400.00	113.85	358.26	29.51			
	600.00	151.75	−411.84	56.20			
	800.00	180.78	459.68	89.59			
Ⅱa	200.00	166.76	498.99	23.93	−90.49	−14.79	3.31
	298.15	202.96	572.19	42.04	−83.83	−13.16	11.83

续表

结构	温度 /K	$C_p^\ominus$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$S_m^\ominus$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$H_m^\ominus$ /kJ·mol⁻¹	ΔS_T /J·mol⁻¹·K⁻¹	ΔH_T /kJ·mol⁻¹	ΔG_T /kJ·mol⁻¹
	400.00	244.18	637.55	64.80	−78.97	−11.48	20.11
	600.00	319.95	751.39	121.47	−72.29	−8.19	35.18
	800.00	378.01	851.80	191.56	−67.56	−4.88	49.17
Ⅱb	200.00	166.76	498.99	23.93	−90.49	−14.60	3.50
	298.15	202.96	572.19	42.04	−83.83	−12.97	12.02
	400.00	244.18	637.55	64.80	−78.97	−11.29	20.30
	600.00	319.95	751.39	121.47	−72.29	−8.00	35.37
	800.00	378.01	851.80	191.56	−67.56	−4.69	49.36
Ⅱc	200.00	164.31	444.43	22.32	−145.05	−28.56	0.45
	298.15	201.80	516.94	40.26	−139.08	−27.10	14.37
	400.00	243.58	582.03	62.93	−134.49	−25.51	28.29
	600.00	319.76	695.74	119.53	−127.94	−22.29	54.47
	800.00	377.91	796.10	189.59	−123.26	−19.01	79.60
Ⅲa	200.00	257.95	698.50	36.97	−185.72	−33.13	4.01
	298.15	312.47	811.47	64.92	−172.56	−29.90	21.55
	400.00	374.37	911.87	99.87	−162.91	−26.57	38.59
	600.00	488.09	1085.95	186.51	−149.57	−20.00	69.74
	800.00	575.21	1238.91	293.27	−140.13	−13.41	98.69
Ⅲb	200.00	254.86	600.66	34.58	−283.56	−53.50	3.21
	298.15	311.01	712.75	62.32	−271.28	−50.48	30.40
	400.00	373.64	812.84	97.16	−261.94	−47.26	57.52
	600.00	487.87	986.73	183.72	−248.79	−40.77	108.50
	800.00	575.07	1139.65	290.45	−239.39	−34.21	157.30

① $\Delta S_T=(S_m^\ominus)_i-n(S_m^\ominus)_Ⅰ$，$\Delta H_T=(H_m^\ominus+E_{HF}+ZPE)_i-n(H_m^\ominus+E_{HF}+ZPE)_Ⅰ$（$i$ = Ⅱ，Ⅲ；n 为聚合数），$\Delta G_T=\Delta H_T-T\Delta S_T$。

3.4　$(RDX)_2$ 的分子间相互作用

3.4.1　几何和原子电荷

在 HF/STO-3G* 水平求得$(RDX)_2$ 的优化构型见图 3.9，相应的键长和二面角的优化结果列于表 3.16。表 3.17 列出 HF/STO-3G* 计算自然原子电荷。由 HF/STO-3G* 和 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平 NBO 分析给出的$(RDX)_2$ 中子体系间的电荷转移见表 3.18。与孤立 RDX 分子（Ⅰ）的几何参数相比，对于构型Ⅱ，$r_{13\text{-}1}$缩短 0.7pm，其余键长变化较小；对构型Ⅲ，$r_{6\text{-}5}$、$r_{11\text{-}6}$和 $r_{37\text{-}34}$分别增长 0.3、0.3 和 0.4pm，而 $r_{13\text{-}1}$和 $r_{34\text{-}22}$分别缩短 0.4 和 0.6pm，其余键长变化较小；对Ⅳ，$r_{24\text{-}23}$、$r_{25\text{-}24}$、$r_{26\text{-}25}$、$r_{27\text{-}26}$、$r_{39\text{-}36}$和 $r_{41\text{-}35}$分别增长 0.4、0.3、0.3、0.4、0.5 和 0.3pm，而 $r_{35\text{-}24}$和 $r_{40\text{-}36}$分别缩短 0.3 和 0.5pm，其余键长变化较小。由表 3.16 中

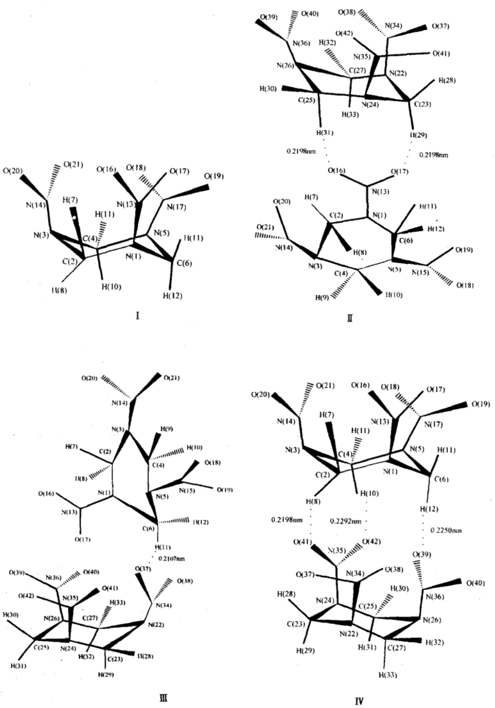


图 3.9　$(RDX)_2$ 的原子编号和优化构型

二面角可知，构型Ⅳ中 RDX 的 N—NO_2[N(24)—N(35)和 N(26)—N(36)]发生了较明显的旋转。

表 3.16　$(RDX)_2$ 几何参数的优化结果①

参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$r_{2\text{-}1}$	0.1486	0.1488	0.1486	0.1487	$r_{41\text{-}35}$	0.1273	0.1273	0.1272	0.1276
$r_{3\text{-}2}$	0.1486	0.1485	0.1487	0.1487	$r_{42\text{-}35}$	0.1273	0.1273	0.1273	0.1272
$r_{4\text{-}3}$	0.1486	0.1487	0.1487	0.1487	$\theta_{4\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	42.47	42.94	41.13	43.67
$r_{5\text{-}4}$	0.1486	0.1487	0.1487	0.1487	$\theta_{5\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	−42.49	−43.74	−43.09	−45.16
$r_{6\text{-}5}$	0.1486	0.1485	0.1489	0.1487	$\theta_{6\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	42.51	43.74	44.90	44.62
$r_{7\text{-}2}$	0.1093	0.1093	0.1093	0.1092	$\theta_{7\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	−121.79	−121.95	−121.94	−121.71
$r_{8\text{-}2}$	0.1094	0.1094	0.1095	0.1096	$\theta_{8\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	119.02	118.86	118.87	118.81
$r_{9\text{-}4}$	0.1093	0.1093	0.1093	0.1092	$\theta_{9\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	−164.32	−165.39	−164.84	−161.15
$r_{10\text{-}4}$	0.1094	0.1094	0.1094	0.1095	$\theta_{10\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	76.50	75.30	75.93	73.11
$r_{11\text{-}6}$	0.1093	0.1093	0.1096	0.1092	$\theta_{11\text{-}6\text{-}5\text{-}4}$	−164.30	−164.84	−168.36	−163.85
$r_{12\text{-}6}$	0.1094	0.1094	0.1094	0.1095	$\theta_{12\text{-}6\text{-}5\text{-}4}$	76.50	75.81	73.09	77.02
$r_{13\text{-}1}$	0.1479	0.1472	0.1475	0.1477	$\theta_{13\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	90.93	92.12	93.46	92.07
$r_{14\text{-}3}$	0.1479	0.1479	0.1478	0.1477	$\theta_{14\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	−90.88	−89.97	−92.29	−89.28
$r_{15\text{-}5}$	0.1479	0.1479	0.1481	0.1477	$\theta_{15\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	−90.88	−89.24	−86.27	−88.74
$r_{16\text{-}13}$	0.1273	0.1275	0.1271	0.1273	$\theta_{16\text{-}13\text{-}1\text{-}2}$	26.90	25.25	10.08	26.03
$r_{17\text{-}13}$	0.1273	0.1275	0.1273	0.1273	$\theta_{17\text{-}13\text{-}1\text{-}2}$	−158.60	−160.37	−175.18	−159.70
$r_{18\text{-}15}$	0.1273	0.1272	0.1273	0.1273	$\theta_{18\text{-}15\text{-}5\text{-}4}$	−24.30	−28.16	−41.04	−28.02
$r_{19\text{-}15}$	0.1273	0.1274	0.1273	0.1273	$\theta_{19\text{-}15\text{-}5\text{-}4}$	161.20	156.93	143.40	157.71
$r_{20\text{-}14}$	0.1273	0.1274	0.1272	0.1273	$\theta_{20\text{-}14\text{-}3\text{-}2}$	−24.36	−23.13	−31.67	−24.39
$r_{21\text{-}14}$	0.1273	0.1272	0.1274	0.1273	$\theta_{21\text{-}14\text{-}3\text{-}2}$	161.14	161.96	153.91	161.31
$r_{23\text{-}22}$	0.1486	0.1487	0.1488	0.1485	$\theta_{25\text{-}24\text{-}23\text{-}22}$	42.47	44.49	40.43	41.42
$r_{24\text{-}23}$	0.1486	0.1488	0.1483	0.1490	$\theta_{26\text{-}25\text{-}24\text{-}23}$	−42.49	−44.48	−41.33	−43.97
$r_{25\text{-}24}$	0.1486	0.1488	0.1484	0.1489	$\theta_{27\text{-}26\text{-}25\text{-}24}$	42.51	43.40	42.34	45.93
$r_{26\text{-}25}$	0.1486	0.1487	0.1486	0.1489	$\theta_{28\text{-}23\text{-}22\text{-}27}$	−164.25	−165.31	−162.14	−163.90
$r_{27\text{-}26}$	0.1486	0.1486	0.1485	0.1490	$\theta_{29\text{-}23\text{-}22\text{-}27}$	76.55	74.96	78.73	77.08
$r_{28\text{-}23}$	0.1093	0.1092	0.1093	0.1093	$\theta_{30\text{-}25\text{-}24\text{-}23}$	−164.32	−166.22	−162.82	−166.79
$r_{29\text{-}23}$	0.1094	0.1096	0.1095	0.1095	$\theta_{31\text{-}25\text{-}24\text{-}23}$	76.50	74.21	77.86	74.27
$r_{30\text{-}25}$	0.1093	0.1092	0.1093	0.1093	$\theta_{32\text{-}27\text{-}26\text{-}25}$	−164.30	−163.99	−164.51	−167.36
$r_{31\text{-}25}$	0.1094	0.1096	0.1094	0.1094	$\theta_{33\text{-}27\text{-}26\text{-}25}$	76.50	76.71	76.21	73.53
$r_{32\text{-}27}$	0.1093	0.1093	0.1093	0.1093	$\theta_{34\text{-}22\text{-}23\text{-}29}$	−150.06	−151.36	−147.19	−148.85
$r_{33\text{-}27}$	0.1094	0.1094	0.1094	0.1094	$\theta_{35\text{-}24\text{-}23\text{-}22}$	−90.89	−88.51	−94.81	−90.24
$r_{34\text{-}22}$	0.1479	0.1477	0.1473	0.1479	$\theta_{36\text{-}26\text{-}25\text{-}24}$	−90.88	−90.28	−91.16	−83.68
$r_{35\text{-}24}$	0.1479	0.1478	0.1479	0.1476	$\theta_{37\text{-}34\text{-}22\text{-}23}$	26.90	26.84	22.56	33.32
$r_{36\text{-}26}$	0.1479	0.1477	0.1479	0.1481	$\theta_{38\text{-}34\text{-}22\text{-}23}$	−158.60	−158.86	−163.37	−151.72
$r_{37\text{-}34}$	0.1273	0.1273	0.1277	0.1271	$\theta_{39\text{-}36\text{-}26\text{-}25}$	−24.30	−26.74	−28.99	−10.56
$r_{38\text{-}34}$	0.1273	0.1273	0.1272	0.1274	$\theta_{40\text{-}36\text{-}26\text{-}25}$	161.20	158.95	156.76	173.77
$r_{39\text{-}36}$	0.1273	0.1273	0.1271	0.1278	$\theta_{41\text{-}35\text{-}24\text{-}23}$	−24.36	−26.08	−26.33	−7.61
$r_{40\text{-}36}$	0.1273	0.1273	0.1274	0.1268	$\theta_{42\text{-}35\text{-}24\text{-}23}$	161.14	159.68	159.66	176.90

①键长和角的单位分别为 nm 和°。

表 3.17 RDX 和$(RDX)_2$的 NBO 原子电荷(e)

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
N(1)	-0.196	-0.191	-0.195	-0.198	N(22)	-0.196	-0.196	-0.194	-0.198
C(2)	0.107	0.107	0.108	0.099	C(23)	0.107	0.099	0.109	0.108
N(3)	-0.196	-0.194	-0.197	-0.194	N(24)	-0.196	-0.195	-0.201	-0.190
C(4)	0.107	0.107	0.107	0.102	C(25)	0.107	0.099	0.108	0.109
N(5)	-0.196	-0.195	-0.193	-0.194	N(26)	-0.196	-0.196	-0.196	-0.187
C(6)	0.107	0.107	0.103	0.100	C(27)	0.107	0.107	0.108	0.108
H(7)	0.111	0.111	0.109	0.107	H(28)	0.111	0.105	0.112	0.110
H(8)	0.070	0.074	0.069	0.083	H(29)	0.070	0.085	0.068	0.074
H(9)	0.111	0.112	0.107	0.104	H(30)	0.111	0.105	0.112	0.105
H(10)	0.070	0.073	0.069	0.083	H(31)	0.070	0.085	0.068	0.076
H(11)	0.111	0.111	0.118	0.108	H(32)	0.111	0.109	0.109	0.109
H(12)	0.070	0.074	0.069	0.081	H(33)	0.070	0.071	0.069	0.074
N(13)	0.332	0.337	0.344	0.332	N(34)	0.332	0.332	0.341	0.333
N(14)	0.332	0.331	0.333	0.329	N(35)	0.332	0.329	0.341	0.335
N(15)	0.332	0.331	0.327	0.330	N(36)	0.332	0.332	0.338	0.329
O(16)	-0.211	-0.218	-0.208	-0.215	O(37)	-0.211	-0.214	-0.223	-0.203
O(17)	-0.213	-0.218	-0.237	-0.216	O(38)	-0.213	-0.215	-0.212	-0.215
O(18)	-0.213	-0.206	-0.210	-0.215	O(39)	-0.213	-0.214	-0.203	-0.240
O(19)	-0.211	-0.215	-0.211	-0.216	O(40)	-0.211	-0.215	-0.223	-0.184
O(20)	-0.213	-0.215	-0.207	-0.216	O(41)	-0.213	-0.216	-0.206	-0.223
O(21)	-0.211	-0.205	-0.218	-0.216	O(42)	-0.211	-0.215	-0.212	-0.208

表 3.18 $(RDX)_2$的总能量$(kJ\cdot mol^{-1})$、分子间相互作用能$(kJ\cdot mol^{-1})$、电荷转移(e)和偶极矩(deb)

水平		Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
HF/STO-3G*	E(HF)	-4624881.88	-4624876.85	-4624882.68
	ΔE(HF)	-15.32	-10.29	-16.12
	$\Delta E(\mathrm{HF})_\mathrm{C}$	-2.92	8.26	-5.88
	ΔE^D	-17.19	-37.76	-24.33
	ΔE_C	-20.11	-29.50	-30.21
	Q^{CT}①	0.018	-0.013	-0.022
	偶极矩	11.62	7.72	13.16
HF/6-31G*//	E(HF)	-4686022.48	-4686015.69	-4686020.49
HF/STO-3G*	ΔE(HF)	-17.48	-10.69	-15.49
	$\Delta E(\mathrm{HF})_\mathrm{C}$	-12.96	-4.71	-8.71
	ΔE_C	-30.15	-42.47	-33.04
	Q^{CT}	0.015	-0.013	-0.019
	偶极矩	-17.28	-11.13	-19.56

①为二聚体中第一个 RDX 子体系转移给第二个 RDX 子体系的电荷。

由表 3.17 的 NBO 原子电荷可知,与孤立 RDX 分子(Ⅰ)相比,Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ中对应的原子电荷发生了变化。Ⅱ以 H(29)和 H(31)的变化最大,均失去 0.015e 的电荷;Ⅲ以 O(17)的变化最大,获得 0.024e 的电荷;Ⅳ以 O(39)和 O(40)的变化最大,分别获得和失去 0.027e 的电荷。由表 3.18 中 Q^{CT}可知,HF/STO-3G* 水平计算的 RDX 子体系间电荷转移与 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平基本一致,即在Ⅳ中的电荷转移量最大,Ⅱ中次之。

3.4.2　总能量和相互作用能

HF/STO-3G* 和 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平计算的$(RDX)_2$ 的总能量、分子间相互作用能、电荷转移和偶极矩见表 3.18。由表 3.18 可知,HF/STO-3G* 与 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平的能量计算结果差别较大,表明前者(极小基)计算水平较低。在 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平上,由表 3.18 中的 E(HF)和 $\Delta E(HF)_C$ 可知,$(RDX)_2$ 的三种构型稳定顺序为:Ⅱ≈Ⅳ>Ⅲ。在 HF/6-31G*//HF/STO-3G* 水平上,经色散能校正相关相互作用能,求得优化构型下$(RDX)_2$ 的最大结合能[$-\Delta E_C$]为 42.47 $kJ \cdot mol^{-1}$。由于三种构型的 HF 结合能差别小于其色散能校正值的差别,经色散能校正后其稳定顺序发生改变,致使稳定性为:Ⅱ≈Ⅳ<Ⅲ。更精确的稳定性顺序有待于用 MPn 等方法计算出电子相关相互作用能,以此代替相关作用能的近似校正值 ΔE^D。

3.5　RDX 和 HMX 与若干小分子的相互作用

在 HF/6-31G* 水平下,对 RDX、HMX 单体以及$(RDX+CH_4)$、$(RDX+CF_4)$、$(HMX+CH_4)$和$(HMX+CF_4)$混合体作几何全优化计算。在 MP2 水平下,对 HF 优化构型作单点能计算求得电子相关相互作用能。在此基础上再对结合能作基组叠加误差(BSSE)和零点能(ZPE)校正,并作自然键轨道分析,探讨相互作用的本质[46]。

3.5.1　$(RDX+CH_4)$的相互作用

RDX、CH_4 和 3 种$(RDX+CH_4)$聚合体的 HF/6-311G* 优化构型如图 3.10 所示,相应几何参数列于表 3.19。由图 3.10 可见,RDX 取 AAA 构象和 C_{3V}对称性,该构象为气相分子的最可几构象,与 β-RDX 晶体的结构相一致[47]。聚合体Ⅲ和Ⅳ也具 C_{3V}对称性,CH_4 位于 RDX 中心部位;Ⅲ中 CH_4 与 RDX 分子中 H 原子相邻近,而Ⅳ中 CH_4 与 RDX 分子中 O 原子相邻近。Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ的分子间距离均大于 0.3nm,预示分子间作用很弱。综合考虑接触点数和分子间距,可推测相互作用排序为Ⅳ>Ⅲ>Ⅴ。由表 3.19 可见,聚合体的优化几何参数与相应单体的优化参数

很相近,表明分子间作用对键长的伸缩和弯曲以及分子内单键和内转动影响均很小。

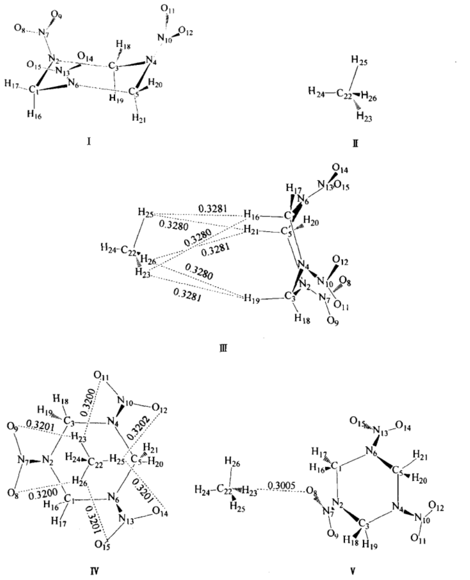


图 3.10　RDX、CH_4 和($RDX+CH_4$)的优化构型和分子间距(nm)

表 3.19　RDX, CH_4 及其聚合体($RDX+CH_4$)的 HF/6-31G* 优化几何构型①

Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
$r_{1\text{-}16}$0.1081(0.1081)	$r_{7\text{-}8}$0.1189(0.1189)	$r_{2\text{-}7}$0.1368(0.1370)
$r_{22\text{-}23}$0.1084(0.1084)	$r_{7\text{-}9}$0.1189(0.1189)	$r_{7\text{-}8}$0.1190(0.1189)
$\theta_{16\text{-}1\text{-}17}$109.94(109.90)	$r_{2\text{-}7}$0.1369(0.1370)	$r_{7\text{-}9}$0.1189(0.1189)
$\theta_{2\text{-}1\text{-}16}$106.77(106.78)	$r_{22\text{-}23}$0.1084(0.1084)	$r_{22\text{-}23}$0.1083(0.1084)
$\theta_{23\text{-}22\text{-}25}$109.79(109.47)	$\theta_{2\text{-}7\text{-}8}$116.86(116.86)	$r_{22\text{-}24}$0.1083(0.1084)
$\theta_{23\text{-}22\text{-}24}$109.15(109.47)	$\theta_{2\text{-}7\text{-}9}$116.86(116.87)	$r_{22\text{-}25}$0.1084(0.1084)
$\phi_{16\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$ −67.70(−67.77)	$\theta_{8\text{-}7\text{-}9}$126.19(126.19)	$\theta_{2\text{-}7\text{-}8}$116.88(116.86)
$\phi_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4}$ −48.63(−48.57)	$\theta_{23\text{-}22\text{-}26}$109.75(109.47)	$\theta_{8\text{-}7\text{-}9}$126.11(126.19)
$\phi_{4\text{-}5\text{-}6\text{-}1}$48.62(48.57)	$\theta_{23\text{-}22\text{-}24}$109.20(109.47)	$\theta_{23\text{-}22\text{-}24}$109.30(109.47)
	$\phi_{1\text{-}2\text{-}7\text{-}8}$ −17.04(−17.24)	$\theta_{23\text{-}22\text{-}25}$109.73(109.47)
	$\phi_{1\text{-}2\text{-}7\text{-}9}$166.19(165.93)	$\phi_{1\text{-}2\text{-}7\text{-}8}$ −17.06(−17.24)
	$\phi_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4}$ −48.53(−48.57)	$\phi_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4}$ −48.57(−48.57)

① 键长:nm; 键角:°;括号中为相应单体的优化几何参数。

3 种($RDX+CH_4$)聚合体的总能量、零点能校正值、结合能和偶极矩列于表 3.20。值得注意的是,经 BSSE 校正后,Ⅳ的 $\Delta E(\mathrm{HF})_C$ 大于零,这与实际情况相矛盾。表明用 CP 法作 BSSE 校正时,存在过度校正的倾向[42,48]。经 BSSE 和 ZPE 校正的结合能为 2.10(Ⅳ)>2.07(Ⅲ)>0.91(Ⅴ)$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,给出的稳定性相对大小排序与由几何推测的排序相一致。这些数值较小,说明 3 种聚合体的分子间相互作用很弱,仅以色散作用为主。表中列出的聚合体偶极矩与单体的偶极矩之和相近,这从另一角度说明单体间作用很弱。

表 3.20　总能量、零点能校正值、相互作用能和偶极矩①

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
E(MP2)	−2349766.60	−105892.83	−2455663.17	−2455670.91	−2455664.41
ZPEC			1.20	2.63	1.58
ΔE(HF)			−1.38	−3.94	−1.86
ΔE(MP2)			−5.05	−15.49	−6.83
$\Delta E(\mathrm{HF})_C$			−0.83	0.53	−0.12
$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$			−3.27	−5.25	−2.49
$\Delta E(\mathrm{MP2})_{C,ZPEC}$			−2.07	−2.10	−0.91
偶极矩	8.00	0.00	8.23	7.99	7.94

①能量单位:$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; 偶极矩单位:deb。

聚合体Ⅳ和Ⅴ的 HF/6-31G* 水平自然键轨道分析结果列于表 3.21。从表 3.21 知,聚合体与单体的轨道占据数和稳定化能差别很小,表明Ⅳ和Ⅴ中分子间作用主要以静电和色散作用占主导。而构型Ⅲ的自然键轨道相互作用能均小于程

序中默认阈值,即其间的轨道相互作用很弱可以忽略。聚合体Ⅲ的自然键轨道占据数列于表 3.22。从表 3.22 可见,与 RDX 和 CH_4 单体相应的 NBO 占据数相比,聚合体Ⅲ几乎无变化,表明Ⅲ中分子间相互作用很弱,并以色散作用为主。

表 3.21　聚合体Ⅳ和Ⅴ的 HF/6-31G* 水平自然键轨道分析结果①

	给体 NBO	δ	受体 NBO	δ	E
Ⅳ	N(7)—O(8)(π)	1.8198(1.8269)	C(22)—H(26)*	0.0010(0.0005)	0.25
	N(7)—O(9)(π)	1.8198(1.8269)	C(22)—H(23)*	0.0010(0.0005)	0.25
	N(10)—O(11)(π)	1.8197(1.8269)	C(22)—H(23)*	0.0010(0.0005)	0.25
	N(10)—O(12)(π)	1.8198(1.8269)	C(22)—H(25)*	0.0010(0.0005)	0.25
	N(13)—O(14)(π)	1.8198(1.8269)	C(22)—H(25)*	0.0010(0.0005)	0.25
	N(13)—O(15)(π)	1.8197(1.8269)	C(22)—H(26)*	0.0010(0.0005)	0.25
Ⅴ	N(7)—O(8)	1.8353(1.8224)	C(22)—H(23)*	0.0013(0.0005)	0.54
	N(7)—O(8)(π)	1.8146(1.8269)	C(22)—H(23)*	0.0013(0.0005)	0.21
	O(8)LP(1)	1.9784(1.9787)	C(22)—H(23)*	0.0013(0.0005)	0.29

①δ 为轨道占据数,轨道稳定化能 E 的单位:$kJ\cdot mol^{-1}$;括号中数据为相应单体的 NBO 占据数;除已注明的 π 键外,其余均为 σ 键;带 * 号为反键。

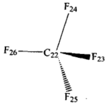
表 3.22　聚合体Ⅲ的 HF/6-31G* 水平 NBO 占据数①

NBO	δ	NBO	δ
N(2)—C(3)	1.9849(1.9849)	C(3)—H(18)*	0.0104(0.0104)
C(3)—N(4)	1.9849(1.9849)	C(3)—H(19)*	0.0165(0.0166)
C(3)—H(18)	1.9812(1.9812)	C(22)—H(23)*	1.9993(1.9993)
C(3)—H(19)	1.9759(1.9760)	C(22)—H(24)*	1.9990(1.9993)
N(2)—C(3)*	0.0327(0.0327)	C(22)—H(23)*	0.0005(0.0005)
C(3)—N(4)*	0.0327(0.0327)	C(22)—H(24)*	0.0006(0.0005)

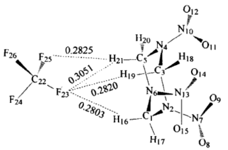
① 括号中的数据为相应单体的 NBO 占据数。带 * 号为反键。

3.5.2　($RDX+CF_4$)的相互作用

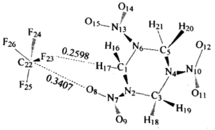
CF_4 和 2 种($RDX+CF_4$)聚合体的 HF/6-31G* 水平优化构型如图 3.11 所示。RDX, CF_4 及其聚合体($RDX+CF_4$)的相应几何参数列于表 3.23。由表 3.23 知,在聚合体Ⅶ中 RDX 子体系的所有键长减小 0.0001 nm;而 CF_4 子体系的 $r_{22\text{-}23}$和 $r_{22\text{-}25}$分别增加 0.0008 和 0.0001 nm,其 $r_{22\text{-}24}$和 $r_{22\text{-}26}$均增加 0.0005 nm。与单体相比,聚合体的键角变化很小,但以 CF_4 的键角变化相对较大。即分子间相互作用使 CF_4 的几何构型有较大的改变。在聚合体Ⅷ中,$r_{1\text{-}17}$和 $r_{2\text{-}7}$均减小 0.0001 nm, $r_{7\text{-}8}$增加 0.0001 nm;而 CF_4 子体系的所有键长均有变化,其中 $r_{22\text{-}23}$和 $r_{22\text{-}26}$分别增加 0.0006 和 0.0001 nm, $r_{22\text{-}24}$和 $r_{22\text{-}25}$分别减小 0.0006 和 0.0002 nm。与构型Ⅶ类似,在构型Ⅷ中亦为 CF_4 的几何参数变化较大。



Ⅵ



Ⅶ



Ⅷ

图 3.11　CF_4 单体和($RDX+CF_4$)聚合体的优化构型和分子间距(nm)

表 3.23　RDX，CF_4 及其聚合体($RDX+CF_4$)的 HF/6-31G* 优化几何参数①

Ⅶ	Ⅷ	Ⅶ	Ⅷ
r_{1-16} 0.1080(0.1081)	r_{1-17} 0.1069(0.1070)	$\theta_{18-3-19}$ 110.03 (109.91)	$\theta_{23-22-24}$ 109.69(109.47)
r_{3-19} 0.1080(0.1081)	r_{2-7} 0.1369(0.1370)	θ_{2-3-19} 106.68(106.77)	$\theta_{23-22-25}$ 109.26(109.48)
r_{5-21} 0.1080(0.1081)	r_{7-8} 0.1190(0.1189)	$\theta_{23-22-24}$ 109.29(109.47)	$\theta_{23-22-26}$ 108.87(109.47)
r_{4-10} 0.1369(0.1370)	r_{22-23} 0.1308(0.1302)	$\theta_{23-22-25}$ 108.68(109.48)	$\theta_{24-22-25}$ 110.01(109.48)
r_{6-13} 0.1369(0.1370)	r_{22-24} 0.1296(0.1302)	$\theta_{23-22-26}$ 109.30(109.47)	$\theta_{24-22-26}$ 109.62(109.47)
r_{22-23} 0.1310(0.1302)	r_{22-25} 0.1300(0.1302)	$\theta_{24-22-25}$ 109.72(109.48)	$\theta_{25-22-26}$ 109.38(109.47)
r_{22-24} 0.1297(0.1302)	r_{22-26} 0.1303(0.1302)	$\theta_{24-22-26}$ 110.10(109.47)	$\phi_{17-1-2-3}$ 173.01(172.57)
r_{22-25} 0.1303(0.1302)	θ_{2-1-6} 111.56(111.63)	$\theta_{25-22-26}$ 109.73(109.47)	$\phi_{3-2-7-8}$ −166.17(−165.92)
r_{22-26} 0.1297(0.1302)	θ_{2-1-17} 110.93(110.80)	$\phi_{16-1-6-5}$ 67.46(67.73)	
$\theta_{16-1-17}$ 110.03(109.90)	$\theta_{16-1-17}$ 109.80(109.90)	$\phi_{19-3-4-5}$ −67.46(−67.78)	
θ_{6-1-16} 107.77(106.78)	θ_{8-7-9} 126.11(126.19)		

① 键长单位为 nm；键角单位为°；括号中的值相应单体的优化几何参数。

2种($RDX+CF_4$)聚合体的总能量、零点能校正值、结合能和偶极矩列于表3.24。由表3.24知，聚合体Ⅶ和Ⅷ的HF和MP2的结合能和经BSSE校正后的结合能均有下列次序：Ⅷ＞Ⅶ。值得注意的是，经BSSE校正后的$\Delta E(\mathrm{HF})_C$均大于零，这与实际情况相矛盾。表明用CP法作BSSE校正时，存在过度校正的倾向。

也提示在计算资源许可的情况下有必要选用更大的基组，以减小 BSSE 误差。经 BSSE 和 ZPE 校正的结合能均较小，说明 2 种聚合体的分子间相互作用弱，仅以色散作用为主。此外，RDX 与 CF_4 的结合能比 RDX 与 CH_4 的结合能稍大。

表 3.24 总能量、零点能校正值、结合能和偶极矩①

	Ⅰ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ
E(MP2)	-2349766.60	-1145883.04	-3495662.19	-3495663.88
ZPEC			1.18	1.12
ΔE(HF)			-5.25	-5.78
ΔE(MP2)			-17.85	-19.95
$\Delta E(HF)_C$			0.05	0.18
$\Delta E(MP2)_C$			-3.94	-4.46
$\Delta E(MP2)_{C,ZPEC}$			-2.89	-3.35
偶极矩	8.00	0.00	8.52	7.85

① 能量单位：$kJ\cdot mol^{-1}$；偶极矩单位：deb。

聚合体Ⅶ和Ⅷ的 HF/6-31G* 水平自然键轨道分析结果列于表 3.25。从表 3.25 知，聚合体与单体的轨道占据数和稳定化能差别很小，表明Ⅶ和Ⅷ主要以静电和色散作用占主导。构型Ⅶ的 F(23)原子向近邻的 C—H 反键提供孤电子对，使分子间 F…H 键得以加强。类似地，F(25)原子亦向近邻的 C—H 反键提供孤电子对。在构型Ⅷ中，不仅 CF_4 的 F 原子向 RDX 的反键提供孤对电子，且 RDX 的氧原子也向 CF_4 的反键提供孤对电子。

表 3.25 聚合体Ⅶ和Ⅷ的 HF/6-31G* 水平自然键轨道分析结果①

	给体 NBO	δ	受体 NBO	δ	E
Ⅶ	F(23)LP(1)	1.9868(1.9873)	C(1)—H(16)*	0.0169(0.0166)	0.75
	F(23)LP(1)	1.9868(1.9873)	C(3)—H(19)*	0.0168(0.0166)	0.75
	F(23)LP(2)	1.9547(1.9520)	C(1)—H(16)*	0.0169(0.0166)	0.38
	F(23)LP(2)	1.9547(1.9520)	C(3)—H(19)*	0.0168(0.0166)	0.38
	F(23)LP(3)	1.9543(1.9520)	C(1)—H(16)*	0.0169(0.0166)	0.42
	F(23)LP(3)	1.9543(1.9520)	C(3)—H(19)*	0.0168(0.0166)	0.33
	F(23)LP(3)	1.9543(1.9520)	C(5)—H(21)*	0.0173(0.0166)	0.25
	F(25)LP(1)	1.9870(1.9873)	C(5)—H(21)*	0.0173(0.0166)	0.46
	F(25)LP(3)	1.9514(1.9520)	C(5)—H(21)*	0.0173(0.0166)	1.17
Ⅷ	O(8)LP(1)	1.9786(1.9787)	C(22)—F(26)*	0.0923(0.0917)	0.38
	F(23)LP(1)	1.9867(1.9873)	C(1)—H(17)*	0.0119(0.0104)	1.96
	F(23)LP(3)	1.9533(1.9520)	C(1)—H(17)*	0.0119(0.0104)	2.64

① δ 为占据数，轨道稳定化能 E 单位：$kJ\cdot mol^{-1}$；括号中数据为相应单体的 NBO 占据数；带 * 号为反键。

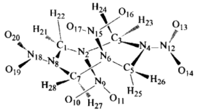
3.5.3　HMX 与 CH_4、CF_4 的相互作用

HMX 单体、(HMX + CH_4)和(HMX + CF_4)聚合体的 HF/6-31* 优化构型如图 3.12 所示。相应的几何参数列于表 3.26。HMX 具 C_i 对称性,这与 β-HMX 晶体结构中的分子构象相吻合。由表 3.26 知,在聚合体 Ⅹ 和 Ⅺ 中,最大键长变化为 0.0001 nm,而键角和二面角几无变化。因此在 HMX + CH_4 聚合体中分子间相互作用对 HMX 和 CH_4 的几何构型影响极小。聚合体 Ⅻ 的最大键长变化亦为 0.0001 nm,但其中的 CF_4 分子最大键长变化为 0.0013 nm ($r_{29\text{-}32}$ 增加 0.0013nm)。F—C—F 键角的变化也大于 HMX 子体系的键角变化。很明显,分子间相互作用对 CF_4 几何构型的影响大于对 HMX 的影响。

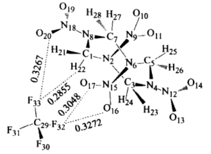
表 3.26　HMX、(HMX + CH_4)和(HMX + CF_4)的 HF/6-31* 优化几何参数①

Ⅹ	Ⅺ	Ⅻ
$r_{1\text{-}8}$ 0.1467(0.1466)	$r_{2\text{-}9}$ 0.1352(0.1353)	$r_{5\text{-}6}$ 0.1440(0.1440)
$r_{1\text{-}22}$ 0.1078(0.1078)	$r_{9\text{-}10}$ 0.1192(0.1192)	$r_{6\text{-}7}$ 0.1455(0.1454)
$r_{5\text{-}6}$ 0.1439(0.1440)	$r_{9\text{-}11}$ 0.1192(0.1192)	$r_{6\text{-}15}$ 0.1352(0.1353)
$r_{6\text{-}15}$ 0.1352(0.1353)	$r_{29\text{-}30}$ 0.1084(0.1084)	$r_{15\text{-}16}$ 0.1191(0.1192)
$r_{15\text{-}16}$ 0.1192(0.1192)	$r_{29\text{-}31}$ 0.1085(0.1084)	$r_{15\text{-}17}$ 0.1193(0.1192)
$r_{15\text{-}17}$ 0.1192(0.1192)	$r_{29\text{-}32}$ 0.1084(0.1084)	$r_{29\text{-}30}$ 0.1301(0.1302)
$r_{8\text{-}18}$ 0.1348(0.1349)	$r_{29\text{-}33}$ 0.1083(0.1084)	$r_{29\text{-}31}$ 0.1296(0.1302)
$r_{18\text{-}20}$ 0.1197(0.1196)	$\theta_{2\text{-}9\text{-}10}$ 117.21(117.21)	$r_{29\text{-}32}$ 0.1315(0.1302)
$r_{29\text{-}30}$ 0.1085(0.1084)	$\theta_{2\text{-}9\text{-}11}$ 116.36(116.35)	$r_{29\text{-}33}$ 0.1296(0.1302)
$r_{29\text{-}31}$ 0.1083(0.1084)	$\theta_{10\text{-}9\text{-}11}$ 126.40(126.42)	$\theta_{5\text{-}6\text{-}15}$ 118.49(118.49)
$r_{29\text{-}32}$ 0.1083(0.1084)	$\theta_{30\text{-}29\text{-}31}$ 109.92(109.47)	$\theta_{6\text{-}15\text{-}16}$ 117.21(117.21)
$r_{29\text{-}33}$ 0.1084(0.1084)	$\theta_{31\text{-}29\text{-}32}$ 109.83(109.47)	$\theta_{6\text{-}15\text{-}17}$ 116.35(116.35)
$\theta_{2\text{-}1\text{-}22}$ 107.80(107.77)	$\theta_{30\text{-}29\text{-}32}$ 109.59(109.47)	$\theta_{16\text{-}15\text{-}17}$ 126.35(126.42)
$\theta_{21\text{-}1\text{-}22}$ 109.06(109.03)	$\theta_{31\text{-}29\text{-}33}$ 109.07(109.47)	$\theta_{30\text{-}29\text{-}32}$ 108.61(109.48)
$\theta_{6\text{-}15\text{-}17}$ 116.39(116.35)	$\phi_{1\text{-}2\text{-}9\text{-}10}$ −7.21(−7.08)	$\theta_{31\text{-}29\text{-}32}$ 109.20(109.48)
$\theta_{16\text{-}15\text{-}17}$ 126.39(126.42)	$\phi_{1\text{-}2\text{-}9\text{-}11}$ 174.44(174.49)	$\theta_{31\text{-}29\text{-}33}$ 110.34(109.47)
$\theta_{8\text{-}18\text{-}20}$ 115.65(115.74)		$\theta_{32\text{-}29\text{-}33}$ 109.12(109.47)
$\theta_{19\text{-}18\text{-}20}$ 125.91(125.91)		$\phi_{5\text{-}6\text{-}15\text{-}17}$ 179.16(179.11)
$\theta_{30\text{-}29\text{-}32}$ 109.95(109.47)		$\phi_{5\text{-}6\text{-}15\text{-}17}$ −174.65(−174.50)
$\theta_{31\text{-}29\text{-}33}$ 109.16(109.47)		
$\theta_{32\text{-}29\text{-}33}$ 109.62(109.47)		
$\phi_{22\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$ 19.35(18.54)		
$\phi_{5\text{-}6\text{-}15\text{-}17}$ −173.81(−174.50)		
$\phi_{1\text{-}8\text{-}18\text{-}20}$ 2.19(2.95)		

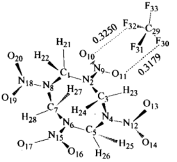
①键长单位为 nm；键角单位为°;括号中为相应单体的优化几何参数。



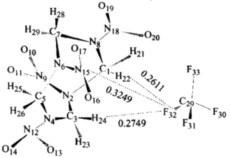
Ⅸ



Ⅹ(HMX+CH$_4$)



Ⅺ (HMX+CF$_4$)



Ⅻ (HMX+CF$_4$)

图 3.12　HMX、(HMX + CH_4)和(HMX + CF_4)的优化构型和分子间距(nm)

一种(HMX + CH_4)聚合体(Ⅹ)和两种(HMX + CF_4)聚合体(Ⅺ和Ⅻ)的总能量、零点能校正值、结合能和偶极矩列于表 3.27。由表 3.27 知，聚合体Ⅹ和Ⅺ的 HF 和 MP2 的结合能和经 BSSE 校正后的结合能均有下列次序：Ⅻ > Ⅹ > Ⅺ。值得注意的是，经 BSSE 校正后的 $\Delta E(\text{HF})_C$ 均很小，这与实际情况相矛盾。表明用 CP 法作 BSSE 校正时，存在过度校正的倾向。Ⅹ和Ⅺ的 $\Delta E(\text{MP2})_{C,ZPEC}$值均较小，说明 2 种聚合体的分子间相互作用弱，仅以色散作用为主。偶极矩与单体的偶极矩之和相近，进一步说明了分子间作用力弱。HMX 与 CF_4 最稳定聚合体的结合能比 HMX 与 CH_4 的结合能稍大。这与 RDX 与该 2 种小分子的作用情况相似。

聚合体Ⅹ和Ⅻ的 HF/6-31G* 水平自然键轨道分析结果列于表 3.28，Ⅺ相应的结果列于表 3.29。由表 3.28 和表 3.29 知，Ⅹ和Ⅻ的最大电荷转移数分别为 0.0014 e 和 0.020 e。Ⅺ的电荷转移数总体上比Ⅹ和Ⅻ大，Ⅺ的最大电荷转移数为 0.2317 e。因此，在聚合体Ⅺ中分子间电荷转移对分子间相互作用有较大贡献。

表 3.27　总能量、零点能校正值、结合能和偶极矩①

	Ⅸ	Ⅹ	Ⅺ	Ⅻ
E(MP2)	-3124374.24	-3238942.06	-3238939.42	-4278943.71
ZPEC		2.14	1.84	1.46
ΔE(HF)		-3.15	-2.16	-7.88
ΔE(MP2)		-12.60	-8.93	-28.62
$\Delta E(\mathrm{HF})_C$		-0.26	-0.37	0.26
$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$		-4.73	-4.20	-7.09
$\Delta E(\mathrm{MP2})_{C,ZPEC}$		-2.59	-2.36	-5.51
偶极矩	0.00	0.14	0.15	0.31

①能量单位：$kJ \cdot mol^{-1}$；偶极矩单位：deb。

表 3.28　聚合体Ⅵ和Ⅶ的 HF/6-31G* 水平自然键轨道分析结果①

	给体 NBO	δ	受体 NBO	δ	E
Ⅹ	N(18)—O(20)(π)	1.80911(1.82264)	C(29)—H(33)*	0.00089(0.00045)	0.25
	O(17)LP(3)	1.52879(1.52597)	C(29)—H(32)*	0.00105(0.00045)	0.25
	C(29)—H(31)	1.99896(1.99929)	C(1)—H(22)*	0.01726(0.01753)	0.21
	C(29)—H(33)	1.99913(1.99929)	C(1)—H(22)*	0.01726(0.01753)	0.29
Ⅻ	O(17)LP(1)	1.97838(1.97862)	C(29)—F(30)*	0.09123(0.09168)	0.21
	O(17)LP(3)	1.54631(1.52597)	C(29)—F(30)*	0.09123(0.09168)	0.42
	F(32)LP(1)	1.98646(1.98734)	C(1)—H(22)*	0.01805(0.01753)	1.63
	F(32)LP(1)	1.98646(1.98734)	C(3)—H(24)*	0.01633(0.01628)	1.51
	F(32)LP(3)	1.95604(1.95196)	C(1)—H(22)*	0.01805(0.01753)	1.8

①见表 3.21 注。

表 3.29　聚合体Ⅺ 的 HF/6-31G* 水平 NBO 占据数①

NBO	δ	NBO	δ
N(9)—O(10)	1.78902(1.98984)	N(9)—O(11)*	0.29709(0.06545)
N(9)—O(10)(π)	1.87953(1.99135)	C(29)—H(30)	1.99922(1.99929)
N(9)—O(11)	1.78960(1.99255)	C(29)—H(32)	1.99923(1.99929)
N(9)—O(10)*	0.28673(0.54934)	C(29)—H(30)*	0.00078(0.00045)
N(9)—O(10)(π*)	0.15027(0.09059)	C(29)—H(32)*	0.00072(0.00045)

① 括号中数据为相应单体的 NBO 占据数。

参 考 文 献

[1] 乌尔班斯基 T. 火炸药的化学与工艺学. 第Ⅰ～Ⅲ卷. 北京：国防工业出版社，1976

[2] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京：国防工业出版社，1993

[3] 肖鹤鸣，陈里，邓娅. 环脲硝胺化合物的性能和电子结构之间的关系－I，羰基伸缩频率和键级、双原子

作用能的近似线性相关. 物理化学学报, 1987, 3: 418～424
[4] Xiao H M, Yuan J H, Xin X Q, Dai A B. Studies on thermal decomposition of energetic nitrourea salts. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1989, 14: 18～30
[5] 范康年, 肖鹤鸣, 李永富. 硝胺及其甲基衍生物的从头计算研究Ⅰ. 平衡几何构型的全优化. 化学学报, 1989, 47: 952～957
[6] 肖鹤鸣, 唐泽华, 陈里, 邓娅. 环脲硝胺化合物的性能和电子结构之间的关系－Ⅱ, 水解安定性. 物理化学学报, 1990, 6: 499～503
[7] 王乃岩, 席于烨, 蔡正里, 肖鹤鸣, 唐泽华, 俞马宏. 环脲硝胺化合物的性能和电子结构之间的关系－Ⅳ, 热分解研究. 分析化学, 1991, 19: 1387～1391
[8] Ling Y, Tang Z H, Xiao H M. Molecular Orbital Studies of the Thermal Decomposition Mechanism of Dimethylnitramine. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17: 116～119
[9] Fan K N, Xiao H M, Li Y F. Ab intio calculations on nitramide and its methyl derivations. (Ⅱ) the harmonic force fields and vibrational spectra of nitramide and its isotopic derivatives. Chem. Res. Chin. Universtites. 1992, 8: 415
[10] 李永富, 肖鹤鸣, 王文宁, 范康年. 硝胺及其甲基衍生物的从头计算研究－Ⅲ, 甲硝胺及其同位素衍生物的谐性力场和振动光谱. 化学学报, 1992, 50: 1063～1071
[11] Xiao H M, Tang Z H, Ling Y. Theoretical studies on conformation of DPT and its nitrolysis. J. Industrial Explos. Soc. (Japan), 1992, 53: 53～58
[12] Wang W N, Fan K N, Li Y F, Xiao H M. Studies on nitramide and its methyl derivationswith ab initio calculations. (Ⅳ) the harmonic force fields and vibrational spectra of dimethylnitramide spectra of its isotopic derivatives. Chin. J. Chem., 1993, 11: 193
[13] Li Y M, Xao H M. AM1 studies on the mechanism of hydrolysis of dinitro semi-glycoluril. J. Energetic Mater., 1993, 11: 311－324
[14] 肖鹤鸣, 李宇敏, 李永富. 伯硝胺酸催化分解动力学的理论研究. 化学学报, 1995, 53: 438～443
[15] 樊建芬, 肖鹤鸣, 李永红, 洪三国. 含 NO_2 分子热解自由基机理的 UHF-AMI 研究－Ⅲ, 硝胺及其甲基衍生物. 含能材料, 1995, 3: 1～6
[16] Xiao H M, Li Y M. AM1 study on the mechanism of hydrolysis of nitrourea and solvation effect upon hydrolysis. J. Mol. Struct. (Theochem), 1995, 333: 171～178
[17] Xiao H M, Fan J F, Gong X D. Theoretical Study on Pyrolysis and Sensitivity of Energetic Compounds. (1) Simple Model Molecules Containing NO_2 Group. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22: 360～364
[18] 陈兆旭, 肖鹤鸣. 四唑及其衍生物的理论研究. (8)硝氨四唑衍生物的从头算. 化学学报, 1998, 56: 1198～12062
[19] Zhu J, Li S F. Aluminum oxidation in nitramine propellant. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999, 24: 224～226
[20] 张骥, 肖鹤鸣, 贡雪东, 李金山. 六硝基六氮杂异伍兹烷气相热解引发反应的理论研究. 含能材料, 2000, 8: 149～153
[21] 张骥, 肖鹤鸣, 姬广富. 六硝基六氮杂异伍兹烷结构和性质的理论研究. 化学学报, 2001, 59: 1265～1271
[22] Oxley J C, Smith J L, Zhang J, Bedford C. A Comparison of the Thermal Decomposition of nitramines and Difluoramines. J. Phys. Chem. A, 2001, 105: 579～590

[23] Vasiliev A D, Astachov A M, Kekin Y V, Kruglyakova L A, Stepanov R S. 1-Amino-2-nitraminoethane. Acta Cryst. C, 2001, 57: 1192～1193

[24] Henson B F, Smilowitz L, Asay B W, Dickson P M. The beta-delta phase transition in the energetic nitramine octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine: Thermodynamics. J. Chem. Phys., 2002, 117: 3780～3788

[25] 肖继军，张骥，杨栋，肖鹤鸣．环杂硝胺结构和性能的 DFT 比较研究．化学学报，2002，60：2110～2114

[26] 肖继军，姬广富，杨栋，肖鹤鸣．环三甲撑四硝胺(RDX)结构和性质的 DFT 研究．结构化学，2002，21：437～441

[27] 肖继军，张骥，杨栋，肖鹤鸣．环四甲撑四硝胺(HMX)结构和性质的 DFT 研究．化学物理学报，2002，15：41～45

[28] 肖继军，贡雪东，肖鹤鸣．环五甲撑五硝胺(CRX)结构与性质的 DFT 预示．化学物理学报，2002，15：443～437

[29] 居学海，肖继军，李酽，肖鹤鸣．六硝基六氮杂三环十二烷二酮的密度泛函理论研究．结构化学，2003，22：223～227

[30] 肖鹤鸣，董海山，李金山．高能体系分子间相互作用研究——含 NNO_2 和 NH_2 混合物．化学学报，2000，58：297～302

[31] Ju X H, Xiao H M. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of nitroamine dimers. Chin. J. Chem., 2002, 20: 227～234

[32] 居学海，肖鹤鸣，贡雪东．*N*-甲硝胺二聚体分子间相互作用的理论研究．高等学校化学学报，2002，23：440～443

[33] Ju X H, Xiao H M. Ab initio study on intermolecular interactions of energetic clusters, J. Energetic Mater., 2002, 20: 153～164

[34] Ju X H, Xiao H M, Tan J Z. Theoretical Study on Intermolecular Interactions and Thermodynamic Properties of Dimethylnitroamine Clusters. Chin. J. Chem., 2002, 20: 629～637

[35] Schlegel H B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures, J. Comput. Chem., 1982, 3: 214～218

[36] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. Natural population analysis. J. Chem. Phys., 1985, 83: 735～746

[37] Smith G. D.; Bharadwaj R. K.; Bedrov D.; Ayyagari C. Quantum-chemistry-based force field for simulations of dimethylnitramine. J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 705～713

[38] Delpuech A, Cherville J. Relation entre la structure electronique et la seneibilité au choc des explosifs secondaires *nitrés-critère moleéculaire de sensibilité*. Propellants and explosives, 1978, 3: 169～175

[39] Xiao H M, Fan J F, Gu Z M, Dong H S. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds. (3) Nitro derivatives of aminobenzenes. Chem. Phys., 1998, 226: 15～24

[40] 肖鹤鸣，陈兆旭．四唑化学的现代理论．北京：科学出版社，2000

[41] 王一波，陶福明，潘毓刚．氢键的精确从头计算方法及其用于 NH_3，H_2O 和 HF 分子间氢键的研究．中国科学(B辑)，1995，25：1016～1025

[42] Paizs B, Suhai S. Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory. J. Comput. Chem., 1998, 19: 575～584

[43] Stoelevik R, Rademacher P. Electron diffraction study on the structure of N-nitrodimethylamine. Acta

Chem. Scand., 1969, 23: 672～682

[44] Filhol A, Bravic G, Rey-Lafon M. Thomas M. X-ray and neutron studies of a displacive phase transition in N, N-dimethylnitramine. Acta Crystallogr. B, 1980, 36: 575～586

[45] Cabaleiro-Lago E M, Rios M A. Ab initio study of interactions in hydrazine clusters of one to four molecules: cooperativity in the interaction. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 6468～6474

[46] 肖继军. 环杂硝胺高能化合物和相关混合体的结构-性能研究. 南京理工大学博士学位论文, 2003

[47] Shishkov I F, Vilkov L V, Kolonits M, Rozsondai B. Struct. Chem., 1991, 2: 57～64

[48] Chalasinski G, Szczesniak M M. Origins of structure and energetics of van der Waals clusters from ab initio calculations. Chem. Rev., 1994, 94: 1723～1765

第四章　硝酸酯高能体系中的分子间相互作用

硝酸酯类化合物在国防和国民经济等各方面用途广泛。以前对硝酸酯结构和性质的研究主要集中于它的单体的几何构型、振动频率、热力学性质(包括生成热)、热解和水解机理等[1~23]。除我们的近期工作外[24~26],至今未见关于硝酸酯高能体系中分子间相互作用的研究报道。

硝酸甲酯是最简单的具有爆炸性的硝酸酯化合物,人们常将它和硝酸乙酯作为简单模型物加以研究,故对它的研究较为充分[1~7,12,15,16,18~22]。硝化甘油(NG)自19世纪中叶问世以来,在国防和采矿等爆破作业以及医学上得到广泛使用,它是火药配方的主要成分。由于硝化甘油在0℃左右的冬天会冻结,故通过加入硝化乙二醇(EGDN)等进行防冻成为重要研究课题。有关硝化甘油的实验和理论研究较多[1,2,13,27,28]。季戊四醇四硝酸酯(PETN)即太安,结构对称,具有较高化学稳定性,是爆炸性能优良的著名猛炸药,还是高聚物黏结炸药(PBX)的主体成分,有关PETN的研究也较多[17,29,30]。本章首先以多种高水平从头算方法求得对硝酸甲酯和硝酸乙酯二聚体的全优化几何构型、电子结构、结合能以及从单体形成二聚体的热力学性质变化,不仅提供分子间相互作用的基础数据,而且也讨论了计算方法的优劣和选择。其次,对NG二聚体、NG和EGDN混合体作分子间相互作用的比较研究,阐明了加入EGDN防止NG低温结冻的实验事实。最后,以PETN与小分子以及PETN与高聚物的混合体系分别作从头计算和半径验计算结束本章,旨在对高聚物黏结炸药(PBX)作初步理论探索。

4.1　$(CH_3ONO_2)_2$ 体系的分子间相互作用

研究表明,密度泛函理论(DFT)方法用于计算硝酸甲酯单体能得到较好的结果[16],但对其分子间相互作用研究是否适用尚不清楚。通常把DFT只用于非色散体系分子间相互作用的研究[31~33],并认为DFT计算色散体系有局限性[31]。本节选用HF和DFT两种方法,在HF/6-31G* 和B3LYP/6-31G* 水平上,先分别对 CH_3ONO_2 单体分子进行几何构型全优化;然后在相同计算水平上,对Chem3D软件组建的 $(CH_3ONO_2)_2$ 势能面上的可能构型用Berny方法[34]进行优化,得到二聚体的全优化构型;最后,对优化构型进行振动分析、自然原子轨道分析[35]和热力学函数计算。所得稳定构型均无虚频,表明它们都对应各自势能面上极小点。

4.1.1 几何构型

CH_3ONO_2 和(CH_3ONO_2)$_2$ 的 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 优化构型示于图 4.1。其中Ⅰa、Ⅱa、Ⅲa 和Ⅳa 为 HF 结果，Ⅰb、Ⅱb、Ⅲb 和Ⅳb 为 B3LYP 结果，它们的全优化几何参数列于表 4.1。由表 4.1 可见，Ⅰa 与Ⅰb、Ⅱa 与Ⅱb、Ⅲa与Ⅲb、Ⅳa 与Ⅳb 分别具有相似构型。对 HF 优化键长，与孤立分子Ⅰa 相比，Ⅱa、Ⅲa和Ⅳa 的 $r_{2\text{-}1}$(即 C—O 键)，分别增大 0.5、0.3 和 0.3 pm，而 $r_{3\text{-}2}$(即 O—N 键)

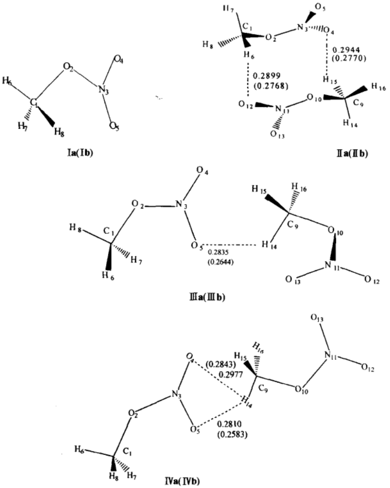


图 4.1 CH_3ONO_2和(CH_3ONO_2)$_2$ 的原子编号以及 HF/6-31G* 优化构型示意图

(括号内为 B3LYP/6-31G* 计算的分子间最小距离，单位为 nm)

表 4.1　CH_3NO_2 和 $(CH_3NO_2)_2$ 的 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 部分全优化几何参数①

几何参数	HF/6-31G*				B3LYP/6-31G*			
	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb
$r_{2\text{-}1}$	0.1428	0.1433	0.1431	0.1431	0.1438	0.1442	0.1441	0.1441
$r_{3\text{-}2}$	0.1331	0.1326	0.1325	0.1325	0.1417	0.1409	0.1406	0.1405
$r_{4\text{-}3}$	0.1177	0.1182	0.1180	0.1179	0.1206	0.1211	0.1209	0.1209
$r_{5\text{-}3}$	0.1187	0.1184	0.1187	0.1187	0.1215	0.1213	0.1216	0.1217
$r_{6\text{-}1}$	0.1078	0.1076	0.1078	0.1077	0.1092	0.1091	0.1092	0.1091
$r_{10\text{-}9}$		0.1433	0.1433	0.1432		0.1442	0.1441	0.1440
$r_{11\text{-}10}$		0.1326	0.1327	0.1327		0.1409	0.1410	0.1411
$r_{12\text{-}11}$		0.1182	0.1179	0.1179		0.1211	0.1208	0.1208
$r_{13\text{-}11}$		0.1184	0.1187	0.1187		0.1213	0.1216	0.1216
$r_{14\text{-}9}$		0.1078	0.1076	0.1076		0.1092	0.1091	0.1090
$\theta_{3\text{-}2\text{-}1}$	115.78	115.87	115.87	115.91	113.22	113.31	113.41	113.45
$\theta_{4\text{-}3\text{-}2}$	113.91	113.91	114.05	114.09	112.70	112.77	112.89	112.99
$\theta_{5\text{-}3\text{-}2}$	117.89	118.28	118.18	118.16	117.42	117.77	117.65	117.61
$\theta_{6\text{-}1\text{-}2}$	110.50	110.17	110.37	103.14	111.10	110.63	110.96	103.01
$\theta_{11\text{-}10\text{-}9}$		115.89	115.94	116.01		113.31	113.38	113.51
$\theta_{12\text{-}11\text{-}10}$		113.91	114.02	114.00		112.77	112.85	112.82
$\theta_{13\text{-}11\text{-}10}$		118.28	118.09	118.09		117.77	117.60	117.59
$\theta_{14\text{-}9\text{-}10}$		110.10	110.59	103.49		110.76	111.36	103.57
$\phi_{4\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	180.00	177.94	−179.6	179.95	180.00	178.24	−179.6	179.97
$\phi_{5\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	359.99	−2.36	0.40	0.05	0.00	−2.16	0.35	0.03
$\phi_{6\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	298.67	−60.44	−61.54	−61.34	−61.43	−61.61	−61.70	−61.47
$\phi_{12\text{-}11\text{-}10\text{-}9}$		−177.6	179.69	180.00		−178.2	179.69	179.99
$\phi_{13\text{-}11\text{-}10\text{-}9}$		2.59	−0.35	−0.01		2.16	−0.36	−0.01
$\phi_{14\text{-}9\text{-}10\text{-}11}$		−62.26	−61.50	−61.14		−61.77	−61.63	−61.37

①键长单位：nm，键角及二面角单位：°。

分别缩短 0.5、0.6 和 0.6 pm，其他键长几无变化。对 B3LYP 优化键长，与孤立分子 Ⅰ**b** 相比，Ⅱ**b**、Ⅲ**b** 和Ⅳ**b** 的 $r_{2\text{-}1}$ 分别增长 0.4、0.3 和 0.3 pm，而 $r_{3\text{-}2}$ 分别缩短 0.8、1.1 和 1.2 pm，其他键长变化甚微。由于在多数含硝基炸药分子中，X—NO_2（X＝N、C 和 O）键通常被认为是热解和起爆的引发键[1]，故 O—N 键缩短表明分子间的相互作用使该键和该物质钝化。与孤立分子的键角相比，两种方法优化所得二聚体的键角和二面角变化值均在 3.0°以内，表明 CH_3ONO_2 双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。此外，B3LYP 优化单体所得几何参数更接近于实验值，其键长均比 HF 优化的键长长。参见图 2.2.1，构型Ⅱ**a**、Ⅲ**a** 和Ⅳ**a** 的最短分子间距分别为 0.2899、0.2835 和 0.2810 nm，而Ⅱ**b**、Ⅲ**b** 和Ⅳ**b** 的相应值分别为 0.2768，0.2644 和 0.2583 nm，即 DFT 优化分子间距均小于 *ab initio* 相应结果。总之，DFT 和 *ab initio* 优化 CH_3ONO_2和$(CH_3ONO_2)_2$ 的构型大体上相近；但 DFT 求得的分子内键长较长——这在先前早已公认；至于 DFT 计算分子间距离反而较短，过去未见报道，而在其他体系研究中我们也已发现。显然均应归因于 DFT 考虑了电子相关作用。

4.1.2 总能量和相互作用能

表4.2和表4.3分别列出 *ab initio* 和 DFT 在不同水平下计算的 CH_3ONO_2 及其二聚体的总能量和分子间相互作用能。由表4.2可见，对Ⅱa、Ⅲa和Ⅳa，$\Delta E(MP2)_C$与$\Delta E(MP4SDTQ)_C$数值相近，$[\Delta E(MP2)_C-\Delta E(MP4SDTQ)_C]/\Delta E(MP4SDTQ)_C$值分别为1.9%、0.8%和1.0%，说明MP2计算的结合能可与MP4SDTQ的计算结果相比拟。由于MP4SDTQ计算能量需花费大量机时，故对MP4难以计算的体系，以MP2法校正即可。表中ΔE_C^{MP2}和$\Delta E_C^{MP4SDTQ}$分别为MP2和MP4SDTQ计算所得相关相互作用能，对Ⅱa、Ⅲa和Ⅳa，其$\Delta E_C^{MP2}/\Delta E(MP2)_C$分别为29.9%、0.9%和0.9%，$\Delta E_C^{MP4SDTQ}/\Delta E(MP4SDTQ)_C$分别为28.6%、0.1%和0.1%，这表明构型Ⅱa的相关相互作用能对总结合能的贡献较大，而构型Ⅲa和Ⅳa的相关相互作用能对总结合能贡献较小，几乎可以忽略，亦即表明构型Ⅱa中电子相关最为显著。从表4.2还可见，各种BSSE校正值都较大；以MP4SDTQ计算为例，三种构型经BSSE校正后，相互作用能的绝对值分别减小11.49,7.05和7.06 $kJ\cdot mol^{-1}$，这些值分别占未校正$\Delta E(MP4SDTQ)$的44.2%、46.9%和47.8%，说明BSSE校正对分子间相互作用能计算十分必要。经BSSE校正和ZPE校正，构型Ⅱa的MP4SDTQ/6-31G*//HF/6-31G*计算结合能最大($11.97\ kJ\cdot mol^{-1}$)。为考察6-31*基组的适用性，分别对HF/6-31G*优化构型进行MP2/6-311G**和MP2/6-311++G**单点能量计算。由表3可见，以构型Ⅱa为例，经BSSE校正和ZPE校正，该两大基组下计算的结合能$\Delta E(MP2)_{C,ZPEC}$分别为11.59和14.83 $kJ\cdot mol^{-1}$，这与MP2/6-31G*计算值($12.24\ kJ\cdot mol^{-1}$)相比差值并不大，说明以6-31G*基组计算结合能比较经济、合适。

表4.2 不同水平的 *ab initio* 计算总能量和相互作用能($kJ\cdot mol^{-1}$)

基集		Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa
6-31G*	E(HF)	−836152.34	−1672321.67	−1672316.29	−1672316.00
	E(MP2)	−838355.50	−1676737.08	−1676725.76	−1676725.47
	E(MP4SDTQ)	−838480.08	−1676986.16	−1676975.18	−1676974.92
	ZPEC		2.54	1.45	1.39
	ΔE(HF)		−16.99	−11.62	−11.33
	ΔE(MP2)		−26.08	−14.75	−14.46
	ΔE(MP4SDTQ)		−26.00	−15.02	−14.76
	$\Delta E(HF)_C$		−10.36	−7.98	−7.69
	ΔE_C^{MP2}		−4.42	0.07	0.07
	$\Delta E(MP2)_C$		−14.78	−7.91	−7.62
	$\Delta E(MP2)_{C,ZPEC}$		−12.24	−6.46	−6.23

续表

基集		Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa
	$\Delta E_{C}^{MP4SDTQ}$		−4.15	0.01	−0.01
	$\Delta E(MP4SDTQ)_{C}$		−14.51	−7.97	−7.70
	$\Delta E(MP4SDTQ)_{C,ZPEC}$		−11.97	−6.52	−6.31
6-311G**	$E(MP2)$	−838810.48	−1677647.68	−1677635.49	−1677635.05
//6-31G*	$\Delta E(MP2)$		−26.72	−14.53	−14.09
	$\Delta E(MP2)_{C}$		−14.13	−7.26	−6.95
	$\Delta E(MP2)_{C,ZPEC}$		−11.59	−5.81	−5.56
6-311++G**	$E(MP2)$	−838852.07	−1677735.13	−1677716.76	−1677715.72
//6-31G*	$\Delta E(MP2)$		−30.99	−12.61	−11.58
	$\Delta E(MP2)_{C}$		−17.37	−8.07	−7.69
	$\Delta E(MP2)_{C,ZPEC}$		−14.83	−6.62	−6.24

表 4.3　不同水平的 DFT-B3LYP 计算总能量和相互作用能($kJ \cdot mol^{-1}$)

基集		Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb
6-31G*	E	−840657.38	−1681331.16	−1681326.15	−1681326.09
	ZPEC		2.61	1.90	1.71
	ΔE		−16.40	−11.39	−11.33
	ΔE_{C}		−5.98	−4.82	−4.74
	$\Delta E_{C,ZPEC}$		−3.31	−2.91	−3.03
6-311G**	E	−840901.73	−1681820.34	−1681814.36	−1681814.27
//6-31G*	ΔE		−16.88	−10.90	−10.81
	ΔE_{C}		−6.32	−4.37	−4.57
	$\Delta E_{C,ZPEC}$		−3.71	−2.47	−2.86
6-311++G**	E	−840928.67	−1681870.35	−1681864.02	−1681863.44
//6-31G*	ΔE		−13.01	−6.68	−6.10
	ΔE_{C}		−7.78	−4.83	−4.68
	$\Delta E_{C,ZPEC}$		−4.47	−2.93	−2.97

由表 4.3 可见,B3LYP 的各水平计算的总能量均低于 *ab initio* 计算的相应结果。对彼此对应的构型:**Ⅱa** 与 **Ⅱb**、**Ⅲa** 与 **Ⅲb** 以及 **Ⅳa** 与 **Ⅳb**,B3LYP 计算的 ΔE(−16.40, −11.39和 −11.33kJ·mol^{-1})与 ΔE(HF)相应值(−16.99, −11.62 和 −11.33 kJ·mol^{-1})相接近;但 B3LYP/6-31G* 计算 ΔE_{C} 均较小。以构型 **Ⅱb** 为例,经 BSSE 校正,B3LYP/6-31G* 计算的结合能从 16.40 kJ·mol^{-1} 降为 5.98 kJ·mol^{-1}。由于 B3LYP 计算的 BSSE 值比 *ab initio* 相应值更大,使得 B3LYP 计算结合能均小于 *ab initio* 的相应值。类似地在 B3LYP/6-31G* 优化构型下进行了 6-311G** 和 6-311++G** 基组的单点能计算并经 BSSE 和 ZPE 校正求得结合

能。结果表明,最稳定构型Ⅱb的三种基组计算结合能均较Ⅲb和Ⅳb的相应值为大,这与 *ab initio* 计算Ⅱa的结合能比Ⅲa和Ⅳa的大相一致;同一基组下,B3LYP计算三种构型的结合能比较接近。此外,对同一构型而言,*ab initio* 计算 ΔE 或 ΔE_C 呈规律性变化,但 B3LYP 计算的 ΔE 或 ΔE_C 却出现大小交错现象。

4.1.3 电荷分布与转移

将两种方法计算 CH_3ONO_2 及其二聚体的自然原子电荷分析结果列于表 4.4。由表 4.4 和图 4.1 可见,对于 HF 计算结果,与单体Ⅰa相比,构型Ⅱa的 O(4)和 O(12)分别得到 0.029 和 0.029 e 电荷,而 H(6)、H(15)、O(5)和 O(13)则分别失去 0.010、0.009、0.012 和 0.012 e 电荷,这表明分子间相互作用使 NO_2 的一个 O 电荷增大,而另一个 O 电荷减少,使两分子靠近区域电荷密度增大。由于 H(6)—O(12)和 H(15)—O(4)距离相近,电荷传递相互抵消,故二子体系净电荷转移数为零。与单体Ⅰa相比,构型Ⅲa中 O(4)得到 0.015 e,N(3)和 O(2)分别失去 0.004 和 0.007 e,该子体系 H 上电荷也有所增加,电荷传递的净效果是增加 0.004 e。与单体Ⅰa相比,构型Ⅳa中 O(4)得到 0.011e,O(2)失去 0.007 e,电荷传递的净效果使该子体系增加 0.004 e。由此可见,当两个子体系相互作用时,NO_2 上 O 的电荷变化最为显著。

表 4.4　CH_3ONO_2 和$(CH_3ONO_2)_2$ 的 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 计算自然原子电荷(e)

原子	HF/6-31G*				B3LYP/6-31G*			
	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb
C(1)	−0.249	−0.248	−0.249	−0.249	−0.339	−0.339	−0.339	−0.339
O(2)	−0.438	−0.439	−0.432	−0.431	−0.391	−0.390	−0.380	−0.379
N(3)	0.931	0.937	0.935	0.934	0.737	0.743	0.741	0.740
O(4)	−0.423	−0.452	−0.438	−0.434	−0.330	−0.356	−0.343	−0.338
O(5)	−0.472	−0.460	−0.472	−0.475	−0.368	−0.360	−0.372	−0.376
H(6)	0.214	0.224	0.216	0.227	0.226	0.236	0.229	0.243
H(7)	0.214	0.210	0.217	0.216	0.226	0.224	0.230	0.229
H(8)	0.223	0.228	0.227	0.216	0.239	0.243	0.242	0.229
C(9)		−0.247	−0.248	−0.248		−0.339	−0.341	−0.340
O(10)		−0.439	−0.440	−0.440		−0.390	−0.389	−0.389
N(11)		0.936	0.932	0.932		0.743	0.737	0.737
O(12)		−0.452	−0.432	−0.432		−0.356	−0.339	−0.339
O(13)		−0.460	−0.475	−0.474		−0.360	−0.373	−0.371
H(14)		0.210	0.220	0.231		0.224	0.231	0.244
H(15)		0.223	0.215	0.214		0.236	0.227	0.225
H(16)		0.229	0.224	0.214		0.243	0.238	0.225

类似地考察 B3LYP 计算结果：与单体 Ⅰb 相比，构型 Ⅱb 二子体系间的静电荷转移数为零；构型 Ⅲb 中一子体系的净电荷增加 0.008 e；构型 Ⅳb 中一子体系的净电荷增加 0.009 e。总之，尽管 HF 和 B3LYP 计算原子电荷绝对数值有所不同，但给出了较一致的电荷转移结果。

4.1.4 自然键轨道分析

为探讨 $(CH_3ONO_2)_2$ 分子间相互作用本质，对 CH_3ONO_2 及其二聚体进行 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 水平的自然键轨道(NBO)分析。表 4.5 列出了电

表 4.5 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 水平上 $(CH_3ONO_2)_2$ 的部分自然键轨道分析结果①

二聚体	给体 NBO(*i*)	受体 NBO (*j*)	$E/kJ\cdot mol^{-1}$
Ⅱa	BD (1) N(3)—O(4)	BD* (1) C(9)—H(14)	0.38
	LP (1) O(4)	BD* (1) C(9)—H(14)	0.38
	BD (1) N(11)—O(12)	BD* (1) C(1)—H(7)	0.33
	LP (1) O(12)	BD* (1) C(1)—H(7)	0.33
	LP (2) O(12)	BD* (1) C(1)—H(6)	0.29
Ⅲa	LP (1) O(4)	BD* (1) C(9)—O(10)	0.75
	LP (2) O(4)	BD* (1) C(9)—O(10)	2.01
	LP (1) O(5)	BD* (1) C(9)—H(14)	0.50
	LP (2) O(5)	BD* (1) C(9)—H(14)	1.63
Ⅳa	LP (1) O(4)	BD* (1) C(9)—O(10)	0.67
	LP (2) O(4)	BD* (1) C(9)—O(10)	1.80
	LP (1) O(5)	BD* (1) C(9)—H(14)	0.59
	LP (2) O(5)	BD* (1) C(9)—H(14)	2.01
Ⅱb	BD (1) N(3)—O(4)	BD* (1) C(9)—H(14)	0.33
	LP (1) O(4)	BD* (1) C(9)—H(14)	0.33
	LP (1) O(4)	BD* (1) C(9)—H(15)	0.29
	LP (2) O(4)	BD* (1) C(9)—H(15)	0.26
	BD* (2) N(3)—O(4)	BD* (1) C(9)—H(14)	0.21
	BD* (2) N(3)—O(4)	BD* (1) C(9)—H(15)	0.21
	BD (1) N(11)—O(12)	BD* (1) C(1)—H(7)	0.33
	LP (1) O(12)	BD* (1) C(1)—H(6)	0.29
	LP (1) O(12)	BD* (1) C(1)—H(7)	0.29
	LP (2) O(12)	BD* (1) C(1)—H(6)	0.46
	BD* (2) N(11)—O(12)	BD* (1) C(1)—H(6)	0.21
	BD* (2) N(11)—O(12)	BD* (1) C(1)—H(7)	0.21
Ⅲb	LP (1) O(4)	BD* (1) C(9)—O(10)	0.50
	LP (2) O(4)	BD* (1) C(9)—O(10)	1.88
	LP (1) O(5)	BD* (1) C(9)—H(14)	0.88
	LP (2) O(5)	BD* (1) C(9)—H(14)	3.68
Ⅳb	LP (1) O(4)	BD* (1) C(9)—O(10)	0.33
	LP (2) O(4)	BD* (1) C(9)—O(10)	1.42
	LP (1) O(5)	BD* (1) C(9)—H(14)	1.13
	LP (2) O(5)	BD* (1) C(9)—H(14)	5.02

① BD 表示成键轨道；BD* 表示反键轨道；LP 表示孤对电子；(1)表示 σ 轨道；(2)表示 π 轨道；LP(1) 和 LP(2)表示不同的孤对电子。

子供体(donor)轨道 i、电子受体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E。E 越大,表示 i, j 相互作用越强,即 i 提供电子给 j 的倾向越大[35]。由表 4.5 可见,结合能最大的构型Ⅱa 中 N(3)—O(4)的 σ 轨道和 O(4)的孤对电子(1)对 C(9)—H(14)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.38 和 0.38 $kJ \cdot mol^{-1}$, N(11)—O(12)的 σ 轨道对 C(1)—H(7)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为0.33 $kJ \cdot mol^{-1}$; O(12)的孤对电子(1)和(2)对 C(1)—H(7)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.33 和 0.29 $kJ \cdot mol^{-1}$。由此可见构型Ⅱa 的分子间作用主要是在 N—O 的成键轨道和 O 的孤对电子与相近的 C—H 的反键轨道之间发生的。类似分析构型Ⅲa和Ⅳa,发现Ⅲa 和Ⅳa 的分子间相互作用主要发生在各自的子体系 1 的 NO_2 氧孤对电子和子体系 2 的最邻近的 C—H 反键轨道之间。

分析 B3LYP 求得的自然键轨道结果可知:结合能最大的构型Ⅱb 中 N(3)—O(4)的 σ 轨道和 O(4)的孤对电子(1)对 C(9)—H(14)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.33 和 0.33 $kJ \cdot mol^{-1}$, N(11)—O(12)的 σ 轨道对 C(1)—H(7)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.33 $kJ \cdot mol^{-1}$;O(12)的孤对电子(1)对 C(1)—H(6)和 C(1)—H(7)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.29 和 0.29 $kJ \cdot mol^{-1}$。O(12)的孤对电子(2)对 C(1)—H(6)的 σ 反键轨道的稳定化能为 0.46 $kJ \cdot mol^{-1}$。由此可见构型Ⅱb 的分子间作用主要是在N—O的成键轨道和 O 的孤对电子与相近的C—H 的反键轨道之间发生的。与 HF 不同的是,增加了 N(3)—O(4)的 π 轨道反键轨道分别对 C(9)—H(14)和 C(9)—H(15)的 σ 反键轨道的作用以及N(11)—O(12)的 π 轨道反键轨道分别对 C(1)—H(6)和 C(1)—H(7)的 σ 反键轨道的作用。类似分析构型Ⅲb 和Ⅳb,发现Ⅲb 和Ⅳb 的分子间相互作用主要发生在各自的子体系 1 的—NO_2 的 O 的孤对电子和子体系 2 的最邻近的 C—H 反键轨道之间。

4.1.5 热力学性质

基于统计热力学方法,在振动分析基础上,用 HF 频率(校正因子为 0.89)和 B3LYP 频率(校正因子为 0.96)分别计算了 CH_3ONO_2 和$(CH_3ONO_2)_2$ 在不同温度下的恒压热容(C_p)、标准熵($S_T^{\ominus}$)和标准焓($H_T^{\ominus}$)。进而计算由单体形成二聚体的热力学性质变化,即 ΔS_T、ΔH_T 和 ΔG_T,结果列于表 4.6。由表 4.6 可见,HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 各自优化的三种二聚体(Ⅱa、Ⅲa 和Ⅳa;Ⅱb、Ⅲb 和Ⅳb)的 C_p 值分别十分接近,由于分子间相互作用,使同一温度下二聚体的 C_p 值均大于相应单体 C_p 值的二倍,且差值均在 16.0 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$左右。由表 4.6 可见,HF 和 B3LYP 求得的对应构型的熵值相近。由单体形成二聚体,体系的有序度增加,熵值减小,随温度升高,减小幅度下降。由于构型Ⅱa 和Ⅱb 是环状构型有序度最大,故熵变(ΔS_T)也最大。双分子相互作用是放热过程,体系的焓值变小。同一温度下,构型Ⅱa 的 ΔH_T 比Ⅲa、Ⅳa 小,构型Ⅱb 的 ΔH_T 比Ⅲb、Ⅳb 小,表明形成Ⅱa

或Ⅱb的过程放热最大,这与其分子间相互作用能最大相一致;构型Ⅲa和Ⅳa、Ⅲb和Ⅳb的 ΔH_T 变化相近,这与其分子间相互作用能相近也是一致的。$|\Delta H_T|$ 随温度升高而减小,说明温度升高使分子间相互作用减弱。由 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 求得不同温度下的 ΔG_T 值;发现在 0 K 下结合能较大的构型Ⅱa与Ⅱb,其各温度下的 ΔG_T 值反而较大,这是由于由单体形成Ⅱa与Ⅱb时熵值减小最大,其聚合过程主要由熵变控制,故随温度升高使Ⅱa的稳定性低于Ⅲa和Ⅳa,Ⅱb的稳定性低于Ⅲb和Ⅳb。在这里,由两种方法导致的结论是一致的。显然这里的结论均只适用于低压下的气态分子。

表 4.6　不同温度下 CH_3ONO_2 和 $(CH_3ONO_2)_2$ 的热力学性质①

	T	C_p	$S_T^\ominus$	$H_T^\ominus$	ΔS_T	ΔH_T	ΔG_T
Ⅰa	200.00	58.37	271.84	8.94			
	273.15	68.92	291.56	13.59			
	298.15	72.73	297.76	15.36			
	400.00	88.22	321.31	23.56			
	500.00	101.92	342.51	33.09			
	600.00	113.47	362.14	43.88			
Ⅱa	200.00	132.31	429.58	19.42	−114.10	−12.91	9.91
	273.15	153.89	473.96	29.88	−109.16	−11.75	18.07
	298.15	161.61	487.77	33.82	−107.75	−11.35	20.77
	400.00	192.83	539.66	51.89	−102.96	−9.68	31.50
	500.00	220.33	585.72	72.58	−99.30	−8.05	41.60
	600.00	243.49	628.00	95.81	−96.28	−6.40	51.37
Ⅲa	200.00	132.99	455.77	20.11	−87.91	−7.94	9.64
	273.15	154.28	500.31	30.61	−82.81	−6.74	15.88
	298.15	161.96	514.15	34.56	−81.37	−6.33	17.93
	400.00	193.05	566.12	52.65	−76.50	−4.64	25.96
	500.00	220.50	612.23	73.37	−72.79	−2.98	33.41
	600.00	243.62	654.54	96.61	−69.74	−1.32	40.52
Ⅳa	200.00	132.98	457.66	20.16	−86.02	−7.66	9.54
	273.15	154.28	502.20	30.65	−80.92	−6.47	−15.36
	298.15	161.95	516.04	34.60	−79.48	−6.06	17.64
	400.00	193.05	568.02	52.70	−74.60	−4.36	25.48
	500.00	220.49	614.12	73.41	−70.90	−2.71	32.74
	600.00	243.62	656.43	96.65	−67.85	−1.05	39.66
Ⅰb	200.00	60.38	273.38	9.08			
	273.15	71.77	293.87	13.91			
	298.15	75.75	300.32	15.75			
	400.00	91.40	324.80	24.27			
	500.00	104.81	346.68	34.10			
	600.00	115.94	366.80	45.16			

续表

	T	C_p	$S_T^{\ominus}$	$H_T^{\ominus}$	ΔS_T	ΔH_T	ΔG_T
Ⅱb	200.00	136.05	428.97	19.62	−117.79	−11.33	11.23
	273.15	159.34	474.80	30.41	−112.94	−11.20	19.65
	298.15	167.40	489.10	34.50	−111.54	−10.79	22.46
	400.00	198.99	542.78	53.18	−106.82	−9.15	33.58
	500.00	225.98	590.16	74.47	−103.20	−7.52	44.08
	600.00	248.32	633.41	98.22	−100.19	−5.89	54.22
Ⅲb	200.00	136.40	453.81	20.12	−92.95	−7.53	11.06
	273.15	159.48	495.68	30.94	−92.06	−6.37	18.78
	298.15	167.52	510.00	35.03	−90.64	−5.96	21.06
	400.00	199.06	563.70	53.72	−85.90	−4.31	30.05
	500.00	226.02	611.10	75.01	−82.26	−2.68	38.45
	600.00	248.37	654.35	98.77	−79.25	−1.04	46.51
Ⅳb	200.00	136.44	458.99	20.26	−87.77	−7.52	10.03
	273.15	159.50	504.90	31.08	−82.84	−6.36	16.27
	298.15	167.52	519.21	35.17	−81.43	−5.95	18.33
	400.00	199.05	572.91	53.86	−76.69	−4.30	26.38
	500.00	226.01	620.31	75.15	−73.05	−2.67	33.86
	600.00	248.35	663.56	98.91	−70.04	−1.03	40.99

① $\Delta S_T=(S_T^{\ominus})_{ii}-2(S_T^{\ominus})_i$，$\Delta H_T=(H_T+E(\mathrm{HF})+\mathrm{ZPE})_{ii}-2(H_T^{\ominus}+E(\mathrm{HF})+\mathrm{ZPE})_i$（$i$ = **Ⅰa**，ii = **Ⅱa**，**Ⅲa**，**Ⅳa**；i = **Ⅰb**，ii = **Ⅱb**，**Ⅲb**，**Ⅳb**）；T、C_p、$S_T^{\ominus}$、$H_T^{\ominus}$、ΔS_T、ΔH_T 和 ΔG_T 的单位分别为：K、J·mol⁻¹·K⁻¹、J·mol⁻¹·K⁻¹、kJ·mol⁻¹、J·mol⁻¹·K⁻¹、kJ·mol⁻¹和 kJ·mol⁻¹。

通过对$(CH_3ONO_2)_2$的 *ab initio* 和 DFT 计算研究，得到如下结论：(1) 求得$(CH_3ONO_2)_2$的各三种优化构型，结果表明双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小；DFT 方法求得的分子内键长较长，而分子间距离较短；(2)两种方法给出了较为一致的电荷转移结果，即两子体系的电荷转移微弱；(3) DFT 方法求得的结合能比 *ab initio* 的值小，在 MP4SDTQ/6-31G* //HF/6-31G* 水平上，硝酸甲酯的最大结合能为 11.97 kJ·mol⁻¹（构型**Ⅱa**）；在 B3LYP/6-31G* 水平上，硝酸甲酯的最大结合能为 3.31 kJ·mol⁻¹（构型**Ⅱb**）；(4) MP2/6-311G** 和 MP2/6-311++G** 计算的单点能量值与 MP2/6-31G* 的计算值接近，说明以 6-31G* 基组计算结合能比较经济、合适；(5) 比较硝酸甲酯二聚体的 MP2/6-31G* //HF/6-31G* 和 MP4SDTQ/6-31G* //HF/6-31G* 的计算结果，说明对于优化构型下的分子间相互作用计算，更精确的 MP4SDTQ 电子相关校正虽然很重要，但在相同基组条件下 MP2 法计算的相互作用能可与 MP4SDTQ 相比拟，因此，对于 MP4 难以实现的体系，相关相互作用能由 MP2 法获得也基本可行；(6)两种方法求得的热力学性质变化基本一致。

4.2　$(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 体系的分子间相互作用

在 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 水平上，先对 $CH_3CH_2ONO_2$ 进行几何构型全优化；然后在相同计算水平上，对 Chem3D 软件组建的 $(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 势能面上的可能构型用 Berny 方法进行优化，得到二聚体的各四种全优化构型。对各优化构型进行振动分析，均无虚频，表明它们都对应各自势能面上的极小点。为求得电子分布和转移、探索分子间相互作用的本质，我们还进行了自然键轨道分析。

4.2.1　几何构型

$CH_3CH_2ONO_2$ 和 $(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 的优化构型示于图 4.2，其中 Ⅰ**a**、Ⅱ**a**、Ⅲ**a**、Ⅳ**a** 和 Ⅴ**a** 为 HF 结果，Ⅰ**b**、Ⅱ**b**、Ⅲ**b**、Ⅳ**b** 和 Ⅴ**b** 为 B3LYP 结果，它们的全优化几何参数列于表 4.7。由表 4.7 可见，Ⅰ**a** 与 Ⅰ**b**、Ⅱ**a** 与 Ⅱ**b**、Ⅲ**a** 与 Ⅲ**b**、Ⅳ**a** 与 Ⅳ**b**、Ⅴ**a** 与 Ⅴ**b** 分别具有相似构型。对 HF 优化的构型，与孤立分子 Ⅰ**a** 相比，四种二聚体的键长和键角的变化都较小，而两面角有所变化，Ⅱ**a** 和 Ⅴ**a** 的两面角变化较小；Ⅲ**a** 和 Ⅳ**a** 的两面角 $\varphi_{O(6)-N(4)-O(3)-C(2)}$ 分别增大 0.93° 和 5.38°，$\varphi_{O(17)-N(15)-O(14)-C(13)}$ 分别增大 4.60° 和 2.47°，说明由于分子间相互作用，NO_2 发生微小的内旋转。对 B3LYP 优化的构型，与孤立分子 Ⅰ**b** 相比，Ⅱ**b**、Ⅲ**b**、Ⅳ**b** 和 Ⅴ**b** 的 $r_{C(3)-O(2)}$，分别增加 0.4、0.7、0.5 和 0.5 pm，而 $r_{O(4)-N(3)}$ 分别缩短 1.0、1.5、1.0 和 0.6 pm，其他键长变化微弱。由于在多数含硝基炸药分子中，X—NO_2（X = N、C 和 O）键通常被认为是热解和起爆的引发键，故 O—N 键缩短表明分子间的相互作用使该键和该物质钝化。四种二聚体的键角变化都较小，而二面角有所变化，其中 Ⅱ**b** 和 Ⅴ**b** 的二面角变化较小，而 Ⅲ**b** 和 Ⅳ**b** 的二面角 $\varphi_{O(6)-N(4)-O(3)-C(2)}$ 分别增大 6.17° 和 4.17°，$\varphi_{O(17)-N(15)-O(14)-C(13)}$ 分别增大 3.57° 和 3.20°，说明由于分子间相互作用，—NO_2 发生微小的内旋转。参见图 4.2，Ⅳ**a** 和 Ⅳ**b** 为环状构型，分子间最短距离分别为 0.2644 和 0.2498 nm，似可推测 Ⅳ**a** 和 Ⅳ**b** 的分子间相互作用最强。

表 4.7　$CH_3CH_2ONO_2$ 和 $(CH_3CH_2ONO_2)_2$ HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 的部分全优化几何参数①

几何参数	HF/6-31G*				
	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa
$r_{C(2)-C(1)}$	0.1513	0.1513	0.1512	0.1513	0.1512
$r_{O(3)-C(2)}$	0.1439	0.1442	0.1445	0.1443	0.1443
$r_{N(4)-O(3)}$	0.1328	0.1323	0.1322	0.1323	0.1352
$r_{O(5)-N(4)}$	0.1178	0.1180	0.1177	0.1184	0.1181
$r_{O(6)-N(4)}$	0.1187	0.1187	0.1190	0.1184	0.1186
$r_{H(7)-C(1)}$	0.1085	0.1084	0.1084	0.1085	0.1085

续表

几何参数	HF/6-31G*				
	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa
$r_{H(8)-C(1)}$	0.1083	0.1083	0.1083	0.1084	0.1082
$r_{H(9)-C(1)}$	0.1083	0.1083	0.1083	0.1082	0.1084
$r_{H(10)-C(2)}$	0.1079	0.1079	0.1079	0.1078	0.1080
$r_{H(11)-C(2)}$	0.1079	0.1079	0.1078	0.1079	0.1080
$\theta_{O(3)-C(2)-C(1)}$	105.37	105.31	105.31	105.36	105.49
$\theta_{N(4)-O(3)-C(2)}$	116.38	116.49	116.51	116.38	116.47
$\theta_{O(5)-N(4)-O(3)}$	114.01	114.11	114.44	113.93	114.00
$\theta_{O(6)-N(4)-O(3)}$	118.05	118.31	118.10	118.53	118.32
$\theta_{H(7)-C(1)-C(2)}$	109.16	109.07	108.86	108.95	108.93
$\theta_{H(8)-C(1)-C(2)}$	110.93	110.93	110.83	110.97	111.26
$\theta_{H(9)-C(1)-C(2)}$	110.93	110.95	111.04	110.72	110.82
$\theta_{H(10)-C(2)-C(1)}$	112.33	112.43	112.51	112.31	112.50
$\theta_{H(11)-C(2)-C(1)}$	112.33	112.42	112.06	112.51	112.40
$\varphi_{N(4)-O(3)-C(2)-C(1)}$	-179.95	-179.81	-178.20	178.10	179.28
$\varphi_{O(6)-N(4)-O(3)-C(2)}$	-0.03	-0.07	0.93	5.38	-0.85
$\varphi_{H(7)-C(1)-C(2)-O(3)}$	-179.97	179.99	-179.42	179.56	179.90
$\varphi_{H(10)-C(2)-C(1)-H(7)}$	-61.70	-61.88	-61.27	-62.75	-61.94
$\varphi_{N(15)-O(14)-C(13)-C(12)}$		179.95	168.96	178.53	-179.25
$\varphi_{O(16)-N(15)-O(14)-C(13)}$		-179.95	-175.40	-177.94	-179.18
$\varphi_{O(17)-N(15)-O(14)-C(13)}$		0.05	4.60	2.47	0.84

几何参数	B3LYP/6-31G*				
	Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb
$r_{C(2)-C(1)}$	0.1519	0.1518	0.1518	0.1518	0.1518
$r_{O(3)-C(2)}$	0.1450	0.1454	0.1457	0.1455	0.1455
$r_{N(4)-O(3)}$	0.1412	0.1402	0.1397	0.1402	0.1406
$r_{O(5)-N(4)}$	0.1207	0.1210	0.1209	0.1213	0.1211
$r_{O(6)-N(4)}$	0.1216	0.1218	0.1220	0.1214	0.1215
$r_{H(7)-C(1)}$	0.1095	0.1095	0.1095	0.1095	0.1095
$r_{H(8)-C(1)}$	0.1094	0.1094	0.1094	0.1094	0.1093
$r_{H(9)-C(1)}$	0.1094	0.1094	0.1094	0.1093	0.1094
$r_{H(10)-C(2)}$	0.1094	0.1094	0.1093	0.1092	0.1093
$r_{H(11)-C(2)}$	0.1094	0.1093	0.1093	0.1094	0.1094
$\theta_{O(3)-C(2)-C(1)}$	105.63	105.54	105.40	105.70	105.74
$\theta_{N(4)-O(3)-C(2)}$	113.97	114.17	114.21	113.95	114.17
$\theta_{O(5)-N(4)-O(3)}$	112.83	113.00	113.37	112.94	112.87
$\theta_{O(6)-N(4)-O(3)}$	117.58	117.81	117.91	118.04	117.92
$\theta_{H(7)-C(1)-C(2)}$	109.17	109.03	108.81	108.84	108.88
$\theta_{H(8)-C(1)-C(2)}$	111.05	111.06	111.20	111.20	111.46
$\theta_{H(9)-C(1)-C(2)}$	111.05	111.12	111.17	110.75	110.92
$\theta_{H(10)-C(2)-C(1)}$	112.18	112.38	112.18	112.07	112.46
$\theta_{H(11)-C(2)-C(1)}$	112.19	112.29	112.40	112.55	112.33
$\varphi_{N(4)-O(3)-C(2)-C(1)}$	-179.94	-178.95	178.33	177.51	178.54
$\varphi_{O(6)-N(4)-O(3)-C(2)}$	-0.06	-0.01	353.77	4.11	-1.52
$\phi_{H(7)-C(1)-C(2)-O(3)}$	-179.97	180.29	178.63	178.82	179.71
$\varphi_{H(10)-C(2)-C(1)-H(7)}$	-61.18	-61.11	-62.51	-63.15	-61.70
$\varphi_{N(15)-O(14)-C(13)-C(12)}$		180.10	179.99	178.48	-178.45
$\varphi_{O(16)-N(15)-O(14)-C(13)}$		-180.05	-176.42	-177.26	-178.56
$\varphi_{O(17)-N(15)-O(14)-C(13)}$		-0.04	3.51	3.14	1.50

①键长单位为 nm，键角及两面角单位为°。

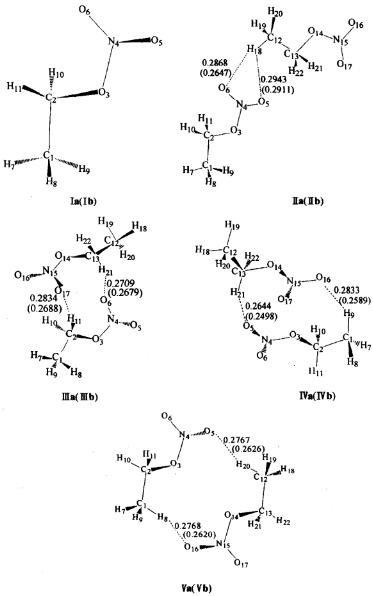


图 4.2　$CH_3CH_2ONO_2$ 和 $(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 原子编号和分子间距离

（括号内为 B3LYP/6-31G* 计算的分子间最小距离，单位为 nm）

4.2.2　总能量和相互作用能

表 4.8 和表 4.9 分别列出 *ab initio* 和 DFT 在不同水平下计算的总能量及经 BSSE, ZPE 校正后的分子间相互作用能。由表 4.8 可见，在四种二聚体中，Ⅳa 的

总能量和分子间相互作用能均最低，表明Ⅳa确为最稳定构型。这与其分子间距离最短相一致。

表 4.8　*ab initio* 总能量、零点能和相互作用能 (kJ·mol⁻¹)

基集		Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa
6-31G*	E(HF)	−938653.32	−1877317.23	−1877319.09	−1877324.73	−1877318.24
	E(MP2)	−941198.95	−1882412.91	−1882419.39	−1882426.20	−1882417.31
	ZPEC		3.35	4.35	4.32	3.64
	ΔE(HF)		−10.59	−12.45	−18.09	−11.60
	ΔE(MP2)		−15.01	−21.49	−28.30	−19.41
	$\Delta E(\mathrm{HF})_{\mathrm{C}}$		−6.59	−6.54	−11.06	−6.60
	$\Delta E_{\mathrm{C}}^{\mathrm{MP2}}$		−1.00	−4.32	−4.72	−3.56
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_{\mathrm{C}}$		−7.59	−10.86	−15.78	−10.16
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_{\mathrm{C,ZPEC}}$	−4.24	−6.50	−11.46	−6.52	
6-311	E(HF)	−938904.99	−1877820.38	−1877822.97	−1877828.91	−1877822.02
	E(MP2)	−941729.51	−1883473.84	−1883481.02	−1883487.05	−1883478.84
	ΔE(HF)		−10.40	−12.99	−18.94	−12.04
	ΔE(MP2)		−14.83	−22.01	−28.04	−19.83
	$\Delta E(\mathrm{HF})_{\mathrm{C}}$		−6.46	−9.05	−11.78	−6.55
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_{\mathrm{C}}$		−7.02	−10.20	−14.87	−9.47
6-311++G**	E(HF)	−938924.93	−1877858.38	−1877861.74	−1877868.33	−1877859.72
	E(MP2)	−941773.26	−1883558.83	−1883570.36	−1883579.14	−1883564.39
	ΔE(HF)		−8.51	−11.88	−18.46	−9.85
	ΔE(MP2)		−12.31	−23.84	−32.62	−17.87
	$\Delta E(\mathrm{HF})_{\mathrm{C}}$		−6.25	−7.00	−12.34	−6.77
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_{\mathrm{C}}$		−7.83	−12.70	−17.16	−10.88

表 4.9　DFT-B3LYP 的总能量、零点能和相互作用能 (kJ·mol⁻¹)

基集		Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb
6-31G*	E	−943890.16	−1887791.60	−1887797.19	−1887799.17	−1887795.36
	ZPEC		1.63	2.77	2.86	2.32
	ΔE		−11.28	−16.87	−18.85	−15.04
	ΔE_{C}		−4.10	−4.16	−7.25	−5.30
	$\Delta E_{\mathrm{C,ZPEC}}$		−2.47	−1.39	−4.39	−2.98
6-311G**	E	−944162.45	−1888335.40	−1888340.95	−1888343.44	−1888339.05
	ΔE		−10.51	−16.05	−18.54	−14.15
	ΔE_{C}		−3.93	−4.25	−7.84	−4.97
6-311++G**	E	−944189.54	−1888384.64	−1888388.74	−1888392.11	−1888386.82
	ΔE		−5.56	−9.66	−13.03	−7.74
	ΔE_{C}		−4.21	−4.85	−8.39	−5.41

四种二聚体的相关相互作用能 ΔE_C^{MP2} 分别占 $\Delta E(MP2)_C$ 的 13.18%，39.78%，29.91%和 35.04%，可见对于环状构型，考虑电子相关效应更为重要。此外，四种构型的 BSSE 校正能量均较大，分别为 7.42，10.63，12.52 和 9.25 $kJ \cdot mol^{-1}$，该值分别与 $\Delta E(MP2)_C$ 值相当，表明进行 BSSE 校正也是很必要的。研究表明，经 MP2 校正可求得与 MP4SDTQ(四级微扰法)相比拟的结合能，故本文的结果较准确可信。由表 4.8 可见，在 HF/6-31G* 水平下，经 MP2，BSSE 和 ZPE 校正，求得硝酸乙酯二聚体的最大结合能为 11.46 $kJ \cdot mol^{-1}$。

参见表 4.8，比较 HF/6-31G* 和 MP2/6-311G**//HF/6-31G* 以及 MP2/6-311++G**// HF/6-31G* 的计算结果，发现随基组的增大，体系的总能量下降很多，但求得的结合能却相差不大。以最稳定的构型Ⅳa 为例，经 BSSE 校正后，6-311G** 和 6-311++G** 基组下的 $\Delta E(MP2)_C$ 分别为 −14.87 和 −17.16 $kJ \cdot mol^{-1}$，该值与 6-31G* 计算值 −15.78 $kJ \cdot mol^{-1}$ 相差较小。这表明取 6-31G* 基组计算体系的相互作用能已较为合适。

表 4.9 列出在 B3LYP/6-31G* 全优化构型下由不同基组求得的 HF 总能量及相互作用能和经 BSSE、ZPE 校正后的分子间相互作用能。由表 4.9 可见，在四种二聚体中，Ⅳb 的总能量和分子间相互作用能均最低，表明Ⅳb 确为最稳定构型。这与其分子间距离最短相一致。由表 4.9 可见，在 B3LYP/6-31G* 水平下，经 BSSE 和 ZPE 校正，求得硝酸乙酯二聚体的最大结合能为 4.39 $kJ \cdot mol^{-1}$。因此，最稳定构型Ⅳb 的三种基组计算结合能均较Ⅱb、Ⅲb 和Ⅴb 的相应值为大，这与 *ab initio* 计算Ⅳa 的结合能比Ⅱa、Ⅲa 和Ⅴa 的大小相一致；同一基组下，B3LYP 计算三种构型的结合能比较接近。

参见表 4.9，比较 B3LYP/6-31G* 和 B3LYP/6-311G**//B3LTP/6-31G* 以及 B3LYP/6-311++G**//B3LYP/6-31G* 的计算结果，发现随基组的增大，体系的总能量下降很多，但求得的结合能却相差不大。以最稳定的构型Ⅳa 为例，经 BSSE 校正后，6-311G** 和 6-311++G** 基组下的 ΔE_C 分别为 −7.84 和 −8.39 $kJ \cdot mol^{-1}$，该值与 6-31G* 计算值 −7.25 $kJ \cdot mol^{-1}$ 相差较小。这也表明取 6-31G* 基组计算体系的相互作用能已较为合适。

4.2.3 原子电荷分布与转移

表 4.10 列出两种方法的自然集居分析所得各原子上净电荷。为方便叙述，将原子编号小的子体系定为子体系 1。由表 4.10 和图 4.2 可见，在二聚体中仅两子体系相近的原子电荷变化较大。以Ⅳa 为例，与Ⅰa 相比，Ⅳa 的子体系 1 的 O(5) 和 H(9) 的电荷分别增加 0.033 和 0.012 e，而 O(6) 和 H(8) 的电荷则分别减少 0.014 和 0.004 e；子体系 2 相应的 O(16) 和 H(21) 的电荷也分别增加 0.008 和 0.016 e，但由于 O(5)—H(21) 间距略小于 H(9)—O(16) 间距，电荷传递的净效果

使子体系 1 带有 0.001 e 负电荷。HF/6-31G* 计算的硝酸乙酯单体的偶极矩为 4.12Debye,与其实验数值 3.39 差别较大。四种二聚体的偶极矩分别为 8.69, 1.87,0.75 和 0.01Debye。由类似的分析可知,构型Ⅱa,Ⅲa 和Ⅴa 的净电荷转移数也很小,仅分别为 0.004 e,0.001 e 和 0 e。

表 4.10　$CH_3CH_2ONO_2$ 和$(CH_3CH_2ONO_2)_2$ HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 的自然原子电荷(e)

原子	HF/6-31G*				
	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa
C(1)	-0.664	-0.665	-0.664	-0.668	-0.669
C(2)	-0.053	-0.054	-0.056	-0.054	-0.053
O(3)	-0.448	-0.441	-0.444	-0.444	-0.448
N(4)	0.936	0.939	0.941	0.942	0.937
O(5)	-0.427	-0.440	-0.422	-0.460	-0.444
O(6)	-0.474	-0.475	-0.500	-0.460	-0.466
H(7)	0.231	0.233	0.237	0.229	0.232
H(8)	0.232	0.234	0.230	0.228	0.247
H(9)	0.232	0.234	0.231	0.244	0.228
H(10)	0.218	0.220	0.224	0.227	0.218
H(11)	0.218	0.220	0.221	0.215	0.218
C(12)		-0.667	-0.665	-0.664	-0.669
C(13)		-0.050	-0.050	-0.056	-0.053
O(14)		-0.449	-0.436	-0.441	-0.448
N(15)		0.936	0.939	0.943	0.937
O(16)		-0.436	-0.439	-0.435	-0.444
O(17)		-0.474	-0.485	-0.491	-0.466
H(18)		0.243	0.229	0.232	0.232
H(19)		0.226	0.228	0.229	0.228
H(20)		0.226	0.245	0.234	0.246
H(21)		0.221	0.225	0.234	0.218
H(22)		0.221	0.212	0.216	0.218
原子	B3LYP/6-31G*				
	Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb
C(1)	-0.664	-0.665	-0.664	-0.668	-0.669
C(2)	-0.053	-0.054	-0.056	-0.054	-0.053
O(3)	-0.448	-0.441	-0.444	-0.444	-0.448
N(4)	0.936	0.939	0.941	0.942	0.937
O(5)	-0.427	-0.440	-0.422	-0.460	-0.444
O(6)	-0.474	-0.475	-0.500	-0.460	-0.466
H(7)	0.231	0.233	0.237	0.229	0.232
H(8)	0.232	0.234	0.230	0.228	0.247
H(9)	0.232	0.234	0.231	0.244	0.228

续表

原子	B3LYP/6-31G*				
	Ⅰb	Ⅱb	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb
H(10)	0.218	0.220	0.224	0.227	0.218
H(11)	0.218	0.220	0.221	0.215	0.218
C(12)		−0.667	−0.665	−0.664	−0.669
C(13)		−0.050	−0.050	−0.056	−0.053
O(14)		−0.449	−0.436	−0.441	−0.448
N(15)		0.936	0.939	0.943	0.937
O(16)		−0.436	−0.439	−0.435	−0.444
O(17)		−0.474	−0.485	−0.491	−0.466
H(18)		0.243	0.229	0.232	0.232
H(19)		0.226	0.228	0.229	0.228
H(20)		0.226	0.245	0.234	0.246
H(21)		0.221	0.225	0.234	0.218
H(22)		0.221	0.212	0.216	0.218

类似地考察 B3LYP 计算结果亦可见：在二聚体中仅两子体系相近的原子电荷变化较大。以Ⅳb 为例，与Ⅰb 相比，Ⅳb 的子体系 1 的 O(5)和 H(10)的分别得到 0.029e 和 0.008e 的电荷，而 O(3)、N(4)、O(6)和 H(9)则分别失去 0.007、0.007、0.009 和 0.008e 的电荷；子体系 2 的 O(14)和 N(15)分别失去 0.013 和 0.009e 的电荷，而 O(16)和 O(17)分别得到 0.015 和 0.015 e 的电荷，但由于 O(5)—H(21)间距略小于 H(9)—O(16)间距，电荷传递的净效果使子体系 1 带有 0.001 e 负电荷。由类似的分析可知，构型Ⅱb、Ⅲb 和Ⅴb 的电荷分布发生了变化，而净电荷转移数则很小，Ⅱb 仅为 0.009 e，而Ⅲb 和Ⅴb 则分别为 0 e。B3LYP/6-31G* 计算的硝酸乙酯单体的偶极矩为 3.42Debye，与其实验数值 3.39 相近。四种二聚体的偶极矩分别为 7.89，0.46，0.73 和 0.01 Debye。由以上分析可知：尽管 HF 和 B3LYP 计算原子电荷绝对数值有所不同，但给出了较一致的电荷转移结果。

4.2.4　自然键轨道分析

为探讨$(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 分子间相互作用本质，对 $CH_3CH_2ONO_2$ 及其二聚体进行 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 水平的自然键轨道(NBO)分析。表 4.11 列出了电子供体(donor)轨道 i、电子受体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能E。由表 4.11 可见，结合能最大的构型Ⅳa 中 N(4)—O(5)的 σ, π 轨道和 O(5)的孤对电子(1)对 C(13)—H(21)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.41，0.17 和 0.43 $kJ\cdot mol^{-1}$，O(16)的孤对电子(1)和(2)对 C(1)—H(9)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.20 和 0.25 $kJ\cdot mol^{-1}$。可见构型Ⅳa 的分子间作用主要是在 N(4)—O(5)的成键轨道、O(5)的孤对电子与 C(13)—H(21)的反键轨道之间以及

O(16)的孤对电子与 C(1)—H(9)的反键轨道之间发生的。类似分析构型Ⅱa,Ⅲa和Ⅴa,发现Ⅱa和Ⅲa的分子间相互作用主要发生在各自的子体系 1 的 NO_2 的 O 的孤对电子和子体系 2 的最邻近的 C—H 反键轨道之间,而Ⅴa则是通过其子体系 1 的 NO_2 的 N—O 成键轨道和 O 的孤对电子与子体系 2 的最邻近的 C—H 反键轨道之间作用的。

表 4.11 HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 水平 $(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 的部分自然键轨道分析结果①

二聚体	给体 NBO(i)	受体 NBO(j)	E/kJ·mol^{-1}
Ⅱa	BD(1)O(3)—N(4)	BD*(1)C(12)—H(18)	0.06
	LP(1)O(5)	BD*(1)C(12)—H(18)	0.05
	LP(1)O(5)	BD*(1)C(13)—O(14)	0.12
	LP(2)O(5)	BD*(1)C(12)—H(18)	0.18
	LP(2)O(5)	BD*(1)C(13)—O(14)	0.19
	LP(1)O(6)	BD*(1)C(12)—H(18)	0.14
	LP(2)O(6)	BD*(1)C(12)—H(18)	0.49
Ⅲa	LP(1)O(6)	BD*(1)C(12)—H(20)	0.27
	LP(1)O(6)	BD*(1)C(13)—O(14)	0.09
	LP(1)O(6)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.13
	LP(1)O(6)	BD*(1)C(13)—H(22)	0.15
	LP(2)O(6)	BD*(1)C(12)—H(20)	0.25
	LP(3)O(6)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.25
	BD(1)N(15)—O(16)	BD*(1)C(2)—H(10)	0.11
	LP(2)O(14)	BD*(1)N(4)—O(6)	0.06
	LP(1)O(17)	BD*(1)C(2)—H(11)	0.08
	LP(3)O(17)	BD*(1)C(2)—H(11)	0.38
Ⅳa	BD(1)N(4)—O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.41
	BD(2)N(4)—O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.17
	LP(1)O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.43
	BD(1)N(15)—O(16)	BD*(1)C(1)—H(9)	0.09
	LP(1)O(16)	BD*(1)C(1)—H(9)	0.20
	LP(2)O(16)	BD*(1)C(1)—H(9)	0.25
	LP(1)O(17)	BD*(1)C(2)—H(10)	0.07
	LP(2)O(17)	BD*(1)C(2)—H(10)	0.12
	LP(3)O(17)	BD*(2)N(4)—O(6)	0.05
Ⅴa	BD(1)N(4)—O(5)	BD*(1)C(12)—H(20)	0.11
	LP(1)O(3)	BD*(1)C(12)—H(20)	0.08
	LP(1)O(5)	BD*(1)C(12)—H(20)	0.25
	LP(2)O(5)	BD*(1)C(12)—H(20)	0.42
	BD(1)N(15)—O(16)	BD*(1)C(1)—H(8)	0.11
	LP(1)O(14)	BD*(1)C(1)—H(8)	0.08
	LP(1)O(16)	BD*(1)C(1)—H(8)	0.25
	LP(2)O(16)	BD*(1)C(1)—H(8)	0.42

续表

二聚体	给体 NBO(i)	受体 NBO(j)	E/kJ·mol⁻¹
Ⅱb	LP(1)O(5)	BD*(1)C(13)—O(14)	0.46
	LP(2)O(5)	BD*(1)C(12)—H(18)	0.67
	LP(2)O(5)	BD*(1)C(13)—O(14)	1.05
	LP(1)O(6)	BD*(1)C(12)—H(18)	1.00
	LP(2)O(6)	BD*(1)C(12)—H(18)	4.51
Ⅲb	BD(1)N(4)—O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.25
	LP(2)O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.67
	LP(1)O(6)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.29
	LP(1)O(6)	BD*(1)N(15)—O(16)	0.29
	LP(2)O(6)	BD*(1)C(13)—H(21)	1.17
	LP(3)O(6)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.50
	LP(3)O(6)	BD*(1)N(15)—O(16)	2.01
	BD(1)N(15)—O(16)	BD*(1)C(2)—H(11)	0.84
	LP(1)O(16)	BD*(1)C(2)—H(11)	0.50
	LP(2)O(16)	BD*(1)C(2)—H(11)	1.55
	LP(2)O(17)	BD*(1)C(2)—H(11)	0.54
	LP(3)O(17)	BD*(1)C(2)—H(11)	0.29
	LP(3)O(17)	BD*(1)N(4)—O(5)	1.09
	BD*(2)N(15)—O(16)	BD*(1)C(2)—H(11)	0.29
Ⅳb	BD(1)N(4)—O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	1.21
	BD(2)N(4)—O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	2.34
	LP(1)O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	2.80
	LP(2)O(5)	BD*(1)C(13)—H(21)	0.33
	BD(1)N(15)—O(16)	BD*(1)C(1)—H(9)	0.79
	LP(1)O(16)	BD*(1)C(1)—H(9)	1.50
	LP(2)O(16)	BD*(1)C(1)—H(9)	2.63
	LP(1)O(17)	BD*(1)C(2)—H(10)	0.25
	LP(2)O(17)	BD*(1)C(2)—H(10)	0.42
	LP(3)O(17)	BD*(1)C(2)—O(3)	0.21
Ⅴb	BD*(2)N(15)—O(16)	BD*(1)C(1)—H(9)	0.79
	BD(1)N(4)—O(5)	BD*(1)C(12)—H(20)	0.50
	LP(1)O(3)	BD*(1)C(12)—H(20)	1.00
	LP(2)O(3)	BD*(1)C(12)—H(20)	0.42
	LP(1)O(5)	BD*(1)C(12)—H(20)	1.34
	LP(2)O(5)	BD*(1)C(12)—H(20)	2.84
	LP(1)O(14)	BD*(1)C(1)—H(8)	1.05
	LP(2)O(14)	BD*(1)C(1)—H(8)	0.42
	LP(1)O(16)	BD*(1)C(1)—H(8)	1.38
	LP(2)O(16)	BD*(1)C(1)—H(8)	2.97
	LP(3)O(16)	BD*(1)C(1)—H(8)	0.71

① 见表 4.5 注。

分析 B3LYP 求得的自然键轨道结果可知：结合能最大的构型Ⅳb 中 N(4)—O(5)的 σ、π 轨道和 O(5)的孤对电子(1)对 C(13)—H(21)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 1.21、2.34 和 2.80 $kJ \cdot mol^{-1}$，O(16)的孤对电子(1)和(2)对 C1—H9 的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 1.50 和 2.63 $kJ \cdot mol^{-1}$。可见构型Ⅳa 的分子间作用主要是在 N(4)—O(5)的成键轨道、O(5)的孤对电子与 C(13)—H(21)的反键轨道之间以及 O(16)的孤对电子与 C(1)—H(9)的反键轨道之间发生的。这与 HF 的分析结果是一致的。类似分析构型Ⅱb、Ⅲb 和Ⅴb，发现Ⅱb、Ⅲb 的分子间相互作用主要发生在各自的子体系 1 的 NO_2 氧孤对电子和子体系 2 的最邻近的C—H 反键轨道之间，而Ⅴb 则是通过其子体系 1 的—NO_2 的 N—O 成键轨道和 O 的孤对电子与子体系 2 的最邻近的 C—H 反键轨道之间作用的。

4.2.5 热力学性质

基于统计热力学方法，在振动分析基础上，用 HF 频率(校正因子为 0.89)和 B3LYP 频率(校正因子为 0.96)分别计算了 $CH_3CH_2ONO_2$ 和$(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 在不同温度下的恒压热容(C_p)、标准熵($S_T^{\ominus}$)和标准焓($H_T^{\ominus}$)。进而计算由单体形成二聚体的热力学性质变化，即 ΔS_T，ΔH_T 和 ΔG_T，结果列于表 4.12。由表 4.12 可见，HF/6-31G* 和 B3LYP/6-31G* 各自优化的四种二聚体(Ⅱa, Ⅲa, Ⅳa 和Ⅴa; Ⅰb, Ⅱb, Ⅲb, Ⅳb 和Ⅴb)的 C_p 值分别很接近，由于分子间相互作用，使同一温度下二聚体的 C_p 值均大于相应单体 C_p 值的二倍，且差值均在 16.0 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$左右。由表 4.12 可见：HF 和 B3LYP 求得的对应构型的熵值相近。由单体形成二聚体时，体系的有序度增加，故熵值减小($\Delta S_T < 0$)，但减小值随温度升高而下降。双分子相互作用一般是放热过程，体系的焓值变小($\Delta H_T < 0$)，但对能量较高的构型Ⅱa, Ⅲa 和Ⅴa，随温度升高，由单体变为二聚体是吸热过程。由 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 求得不同温度下的 ΔG_T 值；发现在 0 K 下结合能最大构型Ⅳa，其较高温度下的 ΔG_T 值反而较大，即不能自发进行的趋势更强，这从上述 ΔG_T 公式可见，尽管其 ΔH_T 仍为负值，但由于单体形成Ⅳa 时熵值减小最大，且乘上一个大因子 T 所致。可见该聚合过程在较高温度下主要由熵变所控制，焓变相对较次要。这里 *ab initio* 和 DFT 的结果是一致的。显然这里的结论只适用于低压下的气态分子。

通过对$(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 的 *ab initio* 和 DFT 比较计算研究，得到如下结论：(1)求得$(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 的各四种优化构型，结果表明双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小；DFT 方法求得的分子内键长较长，而分子间距离较短；(2) 两种方法给出了较为一致的电荷转移结果，即两子体系的电荷转移微弱；(3) DFT 方法求得的结合能比 *ab initio* 的值小，在 MP2/6-31G*//HF/6-31G* 水平上，硝酸乙酯的最大结合能为 11.46 $kJ \cdot mol^{-1}$(构型Ⅳa)；在 B3LYP/

6-31G* 水平上，硝酸乙酯的最大结合能为 3.39 kJ·mol⁻¹（构型Ⅳb）；(4) MP2/6-311G** 和 MP2/6-311++G** 计算的单点能量值与 MP2/6-31G* 的计算值接近，说明以 6-31G* 基组计算结合能比较经济、合适；(5) 两种方法求得的热力学性质变化基本一致。对$(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 的 *ab initio* 和 DFT 比较计算研究，大体上重现了对$(CH_3ONO_2)_2$ 类似比较研究所得主要结论，可见这些结论都是可靠可信的。

表 4.12　不同温度下 $CH_3CH_2ONO_2$ 和$(CH_3CH_2ONO_2)_2$ 的热力学性质①

结构	T	C_p	$S_T^\ominus$	$H_T^\ominus$	ΔS_T	ΔH_T	ΔG_T
Ⅰa	273.15	89.01	322.21	16.67			
	298.15	94.51	330.24	18.97			
	400.00	116.97	361.18	29.75			
	500.00	136.86	389.47	42.46			
	600.00	153.69	415.95	57.01			
	700.00	167.71	440.73	73.11			
	800.00	179.43	463.91	90.48			
Ⅱa	273.15	194.38	566.87	36.94	−77.55	−3.64	17.54
	298.15	205.43	584.37	41.93	−76.11	−3.25	19.44
	400.00	250.47	651.07	65.17	−71.29	−1.57	26.95
	500.00	290.31	711.35	92.26	−67.59	0.10	33.89
	600.00	323.97	767.35	123.02	−64.55	1.76	40.49
	700.00	352.02	819.46	156.86	−62.00	3.40	46.80
	800.00	375.44	868.04	193.27	−59.78	5.07	52.89
Ⅲa	273.15	194.07	543.61	36.39	−100.81	−5.05	22.48
	298.15	205.14	561.08	41.38	−99.40	−4.66	24.98
	400.00	250.22	627.71	64.59	−94.65	−3.01	34.85
	500.00	290.10	687.94	91.66	−91.00	−1.36	44.14
	600.00	323.79	743.90	122.40	−88.00	0.28	53.08
	700.00	351.85	795.99	156.23	−85.47	1.91	61.74
	800.00	375.30	844.54	192.62	−83.28	3.56	70.18
Ⅳa	273.15	194.10	532.90	36.28	−111.52	−10.83	19.63
	298.15	205.17	550.38	41.27	110.10	−10.44	22.38
	400.00	250.26	617.02	64.48	−105.34	−8.79	33.35
	500.00	290.14	677.26	91.55	−101.68	−7.14	43.70
	600.00	323.83	733.22	122.30	−98.68	−5.49	53.72
	700.00	351.90	785.31	156.12	−96.15	−3.87	63.43
	800.00	375.35	833.88	192.52	−93.94	−2.21	72.94
Ⅴa	273.15	194.32	552.88	36.71	−91.54	−4.59	20.41
	298.15	205.37	570.37	41.71	−90.11	−4.19	22.68
	400.00	250.42	637.07	64.94	−85.29	−2.52	31.60
	500.00	290.26	697.33	92.02	−81.61	−0.86	40.07
	600.00	323.92	753.32	122.78	−78.58	0.80	47.95

续表

结构	T	C_p	$S_T^\ominus$	$H_T^\ominus$	ΔS_T	ΔH_T	ΔG_T
	700.00	351.97	805.42	156.62	−76.04	2.44	55.67
	800.00	375.41	854.00	193.02	−73.82	4.10	63.15
Ⅰb	273.15	91.55	324.61	16.95			
	298.15	97.24	332.87	19.31			
	400.00	119.92	364.66	30.38			
	500.00	139.54	393.58	43.38			
	600.00	155.91	420.52	58.18			
	700.00	169.47	445.60	74.47			
	800.00	180.77	468.99	92.00			
Ⅱb	273.15	199.07	565.18	37.28	−84.04	−6.27	16.68
	298.15	210.51	583.11	42.40	−82.63	−5.87	18.77
	400.00	256.08	651.42	66.19	−77.90	−4.22	26.94
	500.00	295.46	712.91	93.82	−74.25	−2.59	34.54
	600.00	328.28	769.78	125.06	−71.26	−0.95	41.81
	700.00	355.43	822.48	159.29	−68.72	0.70	48.80
	800.00	378.05	871.46	196.00	−66.52	2.35	55.57
Ⅲb	273.15	198.64	526.21	36.51	−123.01	−11.49	22.11
	298.15	210.09	544.10	41.62	−121.64	−11.10	25.17
	400.00	255.74	612.30	65.38	−117.02	−9.48	37.33
	500.00	295.18	673.72	92.98	−113.44	−7.88	48.84
	600.00	328.06	730.54	124.19	−110.50	−6.27	60.03
	700.00	355.25	783.22	158.40	−107.98	−4.64	70.95
	800.00	377.90	832.17	195.09	−105.81	−3.01	81.64
Ⅳb	273.15	198.58	529.91	36.50	−119.31	−13.39	19.20
	298.15	210.04	547.80	41.61	−117.94	−13.00	22.16
	400.00	255.69	615.98	65.36	−113.34	−11.39	33.95
	500.00	295.13	677.40	92.95	−109.76	−9.80	45.08
	600.00	328.01	734.20	124.16	−106.84	−8.19	55.91
	700.00	355.20	786.87	158.37	−104.33	−6.56	66.47
	800.00	377.86	835.83	195.05	−102.15	−4.94	76.78
Ⅴb	273.15	198.85	540.30	36.77	−108.92	−9.85	19.90
	298.15	210.32	558.21	41.89	−107.53	−9.45	22.61
	400.00	255.94	626.48	65.66	−102.84	−7.82	33.32
	500.00	295.32	687.94	93.28	−99.22	−6.20	43.41
	600.00	328.16	744.78	124.50	−96.26	−4.58	53.18
	700.00	355.32	797.47	158.72	−93.73	−2.94	62.67
	800.00	377.96	846.44	195.42	−91.54	−1.30	71.93

① $\Delta S_T = (S_T^\ominus)_{ii} - 2(S_T^\ominus)_i$，$\Delta H_T = [H_T^\ominus + E(\mathrm{HF}) + \mathrm{ZPE}]_{ii} - 2[H_T^\ominus + E(\mathrm{HF}) + \mathrm{ZPE}]_i$（$i$ = Ⅰ**a**, ii = Ⅱ**a**, Ⅲ**a**, Ⅳ**a**, Ⅴ**a**; i = Ⅰ**b**, ii = Ⅱ**b**, Ⅲ**b**, Ⅳ**b**, Ⅴ**b**）；T、C_p、$S_T^\ominus$、$H_T^\ominus$、ΔS_T、ΔH_T和ΔG_T的单位分别为K、$\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$、$\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$、$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$、$\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$、$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$和$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

4.3　硝化甘油二聚体的分子间相互作用

在 HF/STO-3G 水平上，先对硝化甘油(NG)单体进行几何构型全优化；然后在相同计算水平上，对 Chem3D 软件组建的 NG 二聚体势能面上的可能构型用 Berny 方法进行优化，得到 4 种全优化构型。对各优化构型进行振动分析，均无虚频，表明它们都对应各自势能面上的极小点。为求得电子分布和转移、探索分子间相互作用的本质，我们还进行了自然键轨道分析。

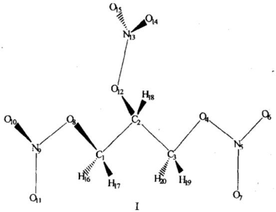
4.3.1　几何构型

NG 二聚体的 HF/STO-3G 全优化构型示于图 4.3，部分全优化几何参数列于表 4.13。由表 4.13 可见，与单体分子Ⅰ相比，Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的 $r_{5\text{-}4}$(即 N—O 键)分别缩短 0.4、0.4 和 0.2 pm，而Ⅲ的 $r_{5\text{-}4}$无变化；Ⅱ的 $r_{6\text{-}5}$增长 0.6 pm，$r_{7\text{-}5}$缩短 0.4 pm，其他键长变化不明显。由于在多数含硝基炸药分子中，X—NO_2(X = N、C 和 O)键通常被认为是热解和起爆的引发键，故 O—N 键缩短表明分子间的相互作用使该键和该物质钝化。与单体分子的键角和二面角相比，二聚体的键角和二面角

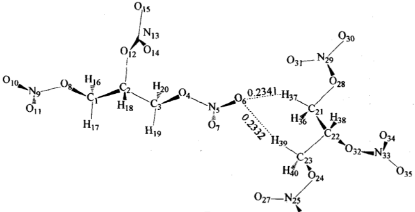
表 4.13　HF/STO-3G 水平上 NG 及其二聚体的部分全优化几何构型①

几何参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
$r_{2\text{-}1}$	0.1552	0.1552	0.1550	0.1551	0.1551
$r_{3\text{-}2}$	0.1554	0.1554	0.1554	0.1553	0.1553
$r_{4\text{-}3}$	0.1450	0.1452	0.1450	0.1453	0.1451
$r_{5\text{-}4}$	0.1435	0.1431	0.1435	0.1431	0.1433
$r_{6\text{-}5}$	0.1265	0.1271	0.1266	0.1263	0.1265
$r_{7\text{-}5}$	0.1274	0.1270	0.1273	0.1278	0.1273
$\theta_{3\text{-}2\text{-}1}$	110.67	110.59	110.47	110.57	110.44
$\theta_{4\text{-}3\text{-}2}$	105.33	105.30	105.39	105.30	105.49
$\theta_{5\text{-}4\text{-}3}$	109.90	109.98	109.94	109.95	109.83
$\theta_{6\text{-}5\text{-}4}$	112.882	113.14	112.89	113.20	112.96
$\theta_{7\text{-}5\text{-}4}$	118.455	118.91	118.50	118.96	118.63
$\theta_{8\text{-}1\text{-}2}$	105.38	105.31	105.46	105.30	105.34
$\theta_{9\text{-}8\text{-}1}$	109.85	109.81	109.75	109.86	109.89
$\theta_{10\text{-}9\text{-}8}$	112.86	112.84	112.92	112.84	112.85
$\theta_{11\text{-}9\text{-}8}$	118.48	118.43	118.70	118.48	118.59
$\varphi_{4\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	−178.16	181.46	181.19	182.03	179.42
$\varphi_{5\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	−179.06	180.81	181.28	175.31	178.45
$\varphi_{6\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	178.78	179.10	178.95	182.09	180.28
$\varphi_{7\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	−1.43	358.88	358.80	−2.29	−0.24
$\varphi_{8\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	173.02	172.74	172.92	172.76	171.11
$\varphi_{9\text{-}8\text{-}1\text{-}2}$	178.79	178.69	183.58	178.21	177.40
$\varphi_{10\text{-}9\text{-}8\text{-}1}$	−179.07	180.93	180.25	180.49	179.28
$\varphi_{11\text{-}9\text{-}8\text{-}1}$	1.15	1.16	0.41	0.63	−0.75

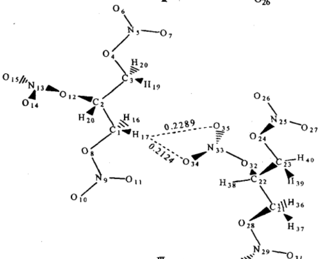
①键长单位为 nm，键角、二面角单位为°。



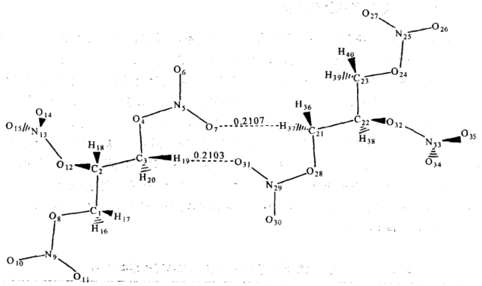
I



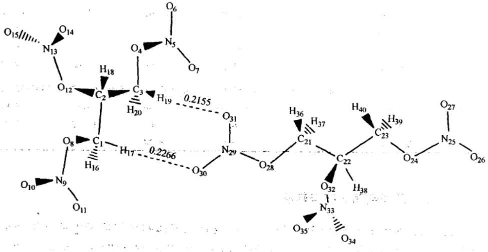
Ⅱ



Ⅲ



Ⅳ



Ⅴ

图 4.3 NG 及其二聚体的原子编号和分子间距离(单位：nm)

变化甚微。由此可见，双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。参见图 4.3，构型Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ的最短分子间距分别为 0.2332、0.2124、0.2103 和 0.2155 nm，由分子间距似可推测构型Ⅳ的结合能最大。

4.3.2 总能量和相互作用能

表 4.14 列出 HF/STO-3G 全优化构型下由不同基组求得的 HF 能量、零点校正能(ZPEC)和分子间相互作用能以及色散能。由表 4.14 可见,在 HF/STO-3G 水平上,经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能较小,而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系,色散能校正是必要的。用 HF/6-31G* 计算总能量,再经 BSSE 校正,得到的 HF 相互作用能比 STO-3G 水平上的大,这可能是由于后者基组小的缘故。尽管 HF/STO-3G 计算的总能量较低,但是计算求得的结合能大小顺序(Ⅳ > Ⅴ > Ⅱ ≈ Ⅲ)与 HF/6-31G*//HF/STO-3G 计算得到的结合能大小顺序是一致的。由此也表明Ⅳ确为最稳定构型,这与其分子间距最短相一致。经 BSSE、ZPE 和色散能校正,HF/6-31G*//HF/STO-3G 水平上,NG 二聚体的最大结合能为 32.08 $kJ \cdot mol^{-1}$。

表 4.14 NG 及其二聚体的总能量、零点能和相互作用能($kJ \cdot mol^{-1}$)

基集		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
STO-3G	E(HF)	-2469187.79	-4938386.63	-4938386.19	-4938390.56	-4938387.49
	ZPEC		1.22	1.63	2.21	1.89
	ΔE(HF)		-11.04	-10.61	-14.97	-11.90
	$\Delta E(\mathrm{HF})_\mathrm{C}$		-3.04	-1.70	-2.39	-4.35
	E^D		-13.36	-15.89	-20.87	-15.89
	$\Delta E_{\mathrm{C,ZPEC}}$		-15.18	-15.96	-21.04	-18.35
6-31G*	E(HF)	-2502071.46	-5004155.61	-5004152.41	-5004161.77	-5004152.32
//STO-3G	ΔE(HF)		-12.68	-9.48	-18.83	-9.91
	$\Delta E(\mathrm{HF})_\mathrm{C}$		-8.67	-4.08	-13.42	-5.23
	$\Delta E_{\mathrm{C,ZPEC}}$		-20.81	-18.34	-32.08	-19.22

4.3.3 原子电荷分布与转移

表 4.15 列出 HF/STO-3G 水平上 NG 及其二聚体的自然原子电荷分析结果。为方便叙述,将原子编号小的定义为子体系 1。由表 4.15 和图 4.3 可见,二聚体的两个子体系的电荷分布发生了变化。以构型Ⅳ为例,与单体Ⅰ相比,Ⅳ的子体系 1 的 C(3)、O(7)、O(15)、H(18)和 H(20)分别得到 0.011、0.025、0.010、0.003 和 0.004 e 的电荷,而 O(6)、H(19)分别失去 0.010 和 0.017 e 的电荷;子体系 2 的 C(21)、H(28)和 O(31)分别得到 0.008、0.006 和 0.023 e,而 H(37)则失去 0.017 e。由于 O(7)…H(37)和 H(19)…O(31)的间距相近,电荷的反向传递相互抵消,致使两个子体系的净电荷传递数为零。类似分析可知,Ⅱ、Ⅲ和Ⅴ的子体系 1 分别

带有 0.010、−0.013 和 −0.018 e 的电荷。由此可见，后三种构型的子体系间存在较小的电荷转移。

表 4.15　HF/STO-3G 水平下 NG 及其二聚体的自然原子电荷(e)

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
C(1)	0.066	0.067	0.055	0.066	0.059
C(2)	0.113	0.113	0.114	0.114	0.115
C(3)	0.063	0.064	0.063	0.054	0.053
O(4)	−0.142	−0.134	−0.143	−0.135	−0.142
N(5)	0.369	0.373	0.369	0.371	0.369
O(6)	−0.187	−0.213	−0.189	−0.177	−0.190
O(7)	−0.230	−0.217	−0.229	−0.254	−0.234
O(8)	−0.139	−0.139	−0.139	−0.140	−0.140
N(9)	0.369	0.369	0.369	0.369	0.368
O(10)	−0.188	−0.186	−0.191	−0.188	−0.192
O(11)	−0.230	−0.229	−0.236	−0.229	−0.228
O(12)	−0.149	−0.149	−0.149	−0.150	−0.150
N(13)	0.374	0.373	0.373	0.373	0.373
O(14)	−0.226	−0.226	−0.227	−0.226	−0.227
O(15)	−0.181	−0.179	−0.185	−0.182	−0.185
H(16)	0.061	0.062	0.058	0.061	0.059
H(17)	0.058	0.058	0.075	0.061	0.070
H(18)	0.085	0.083	0.080	0.082	0.079
H(19)	0.058	0.060	0.060	0.075	0.072
H(20)	0.059	0.061	0.059	0.055	0.054
C(21)		0.062	0.067	0.058	0.065
C(22)		0.115	0.119	0.113	0.113
C(23)		0.058	0.061	0.063	0.066
O(24)		−0.141	−0.145	−0.143	−0.140
N(25)		0.369	0.370	0.369	0.369
O(26)		−0.188	−0.187	−0.188	−0.186
O(27)		−0.236	−0.226	−0.228	−0.229
O(28)		−0.139	−0.138	−0.133	−0.131
N(29)		0.368	0.369	0.370	0.371
O(30)		−0.189	−0.184	−0.179	−0.192
O(31)		−0.233	−0.230	−0.253	−0.234
O(32)		−0.150	−0.141	−0.150	−0.149
N(33)		0.373	0.376	0.373	0.373
O(34)		−0.225	−0.239	−0.226	−0.225
O(35)		−0.185	−0.180	−0.182	−0.178
H(36)		0.058	0.063	0.057	0.061
H(37)		0.068	0.060	0.075	0.061
H(38)		0.082	0.079	0.083	0.084
H(39)		0.067	0.060	0.061	0.059
H(40)		0.056	0.060	0.059	0.062

4.3.4 自然键轨道分析

为探讨NG分子间相互作用的本质，对NG及其二聚体进行了HF/STO-3G水平的自然键轨道分析，表4.16列举的是电子供体(donor)轨道 i、电子受体

表4.16 HF/STO-3G水平NG二聚体的相互作用部分的自然键轨道分析[①]

二聚体	给体 NBO(i)	受体 NBO(j)	$E/kJ\cdot mol^{-1}$
Ⅱ	BD(1)N(5)—O(6)	BD*(1)C(21)—H(37)	1.96
	BD(1)N(5)—O(6)	BD*(1)C(23)—H(39)	3.01
	LP(1)O(6)	BD*(1)C(21)—H(37)	4.51
	LP(1)O(6)	BD*(1)C(23)—H(39)	4.47
	LP(2)O(6)	BD*(1)C(21)—H(37)	8.74
	LP(2)O(6)	BD*(1)C(23)—H(39)	6.94
	BD*(1)N(5)—O(6)	BD*(1)C(21)—H(37)	0.67
	BD*(1)N(5)—O(6)	BD*(1)C(23)—H(39)	0.67
	BD(1)C(21)—H(37)	BD*(1)N(5)—O(6)	0.25
	BD(1)C(23)—H(39)	BD*(1)N(5)—O(6)	0.25
Ⅲ	BD(1)C(1)—H(17)	LP(3)O(34)	0.38
	LP(1)O(34)	BD*(1)C(10)—H(17)	9.74
	LP(2)O(34)	BD*(1)C(1)—H(17)	28.05
	LP(3)O(34)	BD*(1)C(1)—H(17)	3.01
	LP(2)O(35)	BD*(1)C(1)—H(17)	0.67
	BD*(1)N(33)—O(34)	BD*(1)C(1)—H(17)	0.46
Ⅳ	BD(1)C(3)—H(19)	LP(3)O(31)	2.47
	LP(1)O(7)	BD*(1)C(21)—H(37)	14.46
	LP(2)O(7)	BD*(1)C(21)—H(37)	4.81
	LP(3)O(7)	BD*(1)C(21)—H(37)	20.69
	BD*(1)N(5)—O(7)	BD*(1)C(21)—H(37)	0.50
	BD(1)C(21)—H(37)	LP(3)O(7)	2.42
	LP(1)O(31)	BD*(1)C(3)—H(19)	14.63
	LP(2)O(31)	BD*(1)C(3)—H(19)	5.02
	LP(3)O(31)	BD*(1)C(3)—H(19)	21.07
Ⅴ	BD*(1)N(29)—O(31)	BD*(1)C(3)—H(19)	0.50
	BD(1)C(1)—H(17)	BD*(2)N(29)—O(30)	0.25
	BD(1)C(3)—H(19)	LP(3)O(31)	0.33
	LP(1)O(30)	BD*(1)C(1)—H(17)	7.19
	LP(2)O(30)	BD*(1)C(1)—H(17)	15.22
	LP(2)O(30)	BD*(1)C(3)—H(19)	0.25
	LP(1)O(31)	BD*(1)C(3)—H(19)	9.45
	LP(2)O(31)	BD*(1)C(3)—H(19)	24.20
	LP(3)O(31)	BD*(1)C(3)—H(19)	2.97
	BD*(1)N(29)—O(31)	BD*(1)C(3)—H(19)	0.59

① 见表4.5注；LP (1)，(2)和(3)分别表示不同的孤对电子。

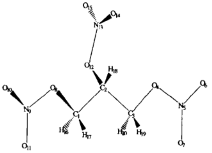
(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E。由表 4.16 并结合图 4.3 可知,构型Ⅱ的 LP(2)O(6)对 C(21)—H(37)的 σ 反键轨道、C(23)—H(39)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 8.74 和 6.94 $kJ\cdot mol^{-1}$;构型Ⅲ的 LP(2)O(34)对 C(1)—H(17)的 σ 反键轨道的稳定化能为 28.05 $kJ\cdot mol^{-1}$;构型Ⅳ的 LP(1)O(7)和 LP(3)O(7)对 C(21)—H(37)的 σ 反键轨道、LP(1)O(31)和 LP(3)O(31)对 C(3)—H(19)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 14.46、20.69、14.63 和 21.07 $kJ\cdot mol^{-1}$;构型Ⅴ的 LP(2)O(30)对 C(1)—H(17)的 σ 反键轨道、LP(2)O(31)对 C(3)—H(19)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 15.22 和 24.20 $kJ\cdot mol^{-1}$。由此可见,NG 二聚体的双分子相互作用主要是通过—NO_2 上 O 原子与另一分子相近的 C—H的 σ 反键轨道之间发生的。二聚体的相互作用部分的供体对受体的总稳定化能分别为 31.47、42.31、86.07 和 60.95 $kJ\cdot mol^{-1}$,显然Ⅳ的稳定化能最大,也可说明Ⅳ的两子体系间的相互作用最强。

4.4　(硝化甘油+硝化乙二醇)混合体的分子间相互作用

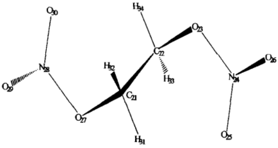
在 HF/STO-3G 水平上,先分别对硝化甘油(NG)和硝化乙二醇(EGDN)单体进行几何构型全优化;然后在相同计算水平上,对 Chem3D 软件组建的(NG+EGDN)混合体系势能面上的可能构型用 Berny 方法进行优化,得到 4 种全优化构型。对各优化构型进行振动分析,均无虚频,表明它们都对应各自势能面上的极小点。对为各优化构型作了自然键轨道分析。

4.4.1　几何构型

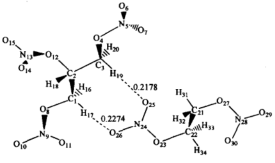
NG、EGDN 和 NG+EGDN 的 HF/STO-3G 全优化几何构型示于图 4.4,部分全优化几何参数列于表 4.17。由表 4.17 可见,与单体分子Ⅰ相比,Ⅲ的 $r_{2\text{-}1}$ 增长 0.2 pm,$r_{3\text{-}2}$ 缩短 0.3 pm 而Ⅲ的 $r_{5\text{-}4}$ 无变化;Ⅴ的 $r_{6\text{-}5}$ 和 $r_{15\text{-}13}$ 分别增长 0.4 和 0.4 pm,Ⅵ的 $r_{10\text{-}9}$ 增长 0.4 pm,$r_{11\text{-}9}$ 缩短 0.3 pm;与单体分子Ⅱ相比,Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ的 $r_{24\text{-}23}$(即 O—N 键)分别缩短 0.5、0.2、0.4 和 0.2 pm,其他键长变化不明显。由于在多数含硝基炸药分子中,X—NO_2(X=N、C 和 O)键通常被认为是热解和起爆的引发键,故 O—N 键缩短表明分子间的相互作用使该键钝化。与单体分子的键角和二面角相比,二聚体的键角变化甚微,而部分二面角有较明显的变化。Ⅲ的 d4-3-2-1增大 13.50°,Ⅳ和Ⅴ的 $\varphi_{5\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$ 增大 11.38°和 9.20,Ⅲ的 $\varphi_{13\text{-}12\text{-}2\text{-}1}$ 减小 33.03°,而Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ的分别增大 3.42°、14.10°和 6.63°。由此可见,NG 和 EGDN 双分子相互作用对各单体的内旋转有所影响。参见图 4.4,构型Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ的最短分子间距分别为 0.2178、0.2102、0.2174 和 0.2259 nm。



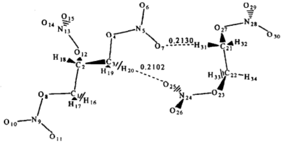
I



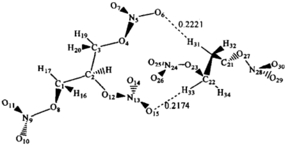
Ⅱ



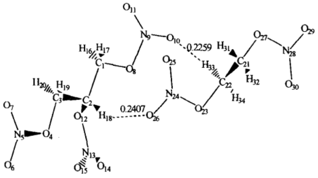
Ⅲ



Ⅳ



Ⅴ



Ⅵ

图 4.4　NG、EGDN 和 NG + EGDN 的原子编号和分子间距离(单位：nm)

表 4.17　NG、EGDN 和 EGDN + NG 的 STO-3G 水平上全优化几何构型①

几何参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
$r_{2\text{-}1}$	0.1552		0.1554	0.1551	0.1551	0.1552
$r_{3\text{-}2}$	0.1554		0.1551	0.1554	0.1555	0.1555
$r_{6\text{-}5}$	0.1265		0.1266	0.1263	0.1269	0.1265
$r_{10\text{-}9}$	0.1266		0.1266	0.1266	0.1265	0.1270
$r_{11\text{-}9}$	0.1273		0.1274	0.1273	0.1273	0.1270
$r_{13\text{-}12}$	0.1441		0.1440	0.1441	0.1439	0.1441
$r_{15\text{-}13}$	0.1264		0.1265	0.1264	0.1268	0.1265
$r_{16\text{-}1}$	0.1095		0.1095	0.1095	0.1095	0.1095
$r_{24\text{-}23}$		0.1437	0.1432	0.1435	0.1433	0.1432
$r_{28\text{-}27}$		0.1437	0.1438	0.1436	0.1436	0.1437
$\theta_{3\text{-}2\text{-}1}$	110.67		110.42	110.60	110.60	110.44
$\theta_{4\text{-}3\text{-}2}$	105.33		105.35	105.13	105.54	105.45
$\theta_{5\text{-}4\text{-}3}$	109.90		109.92	110.22	109.89	109.87
$\theta_{6\text{-}5\text{-}4}$	112.882		112.91	113.02	113.04	112.90
$\theta_{7\text{-}5\text{-}4}$	118.455		118.66	119.03	118.55	118.47
$\theta_{23\text{-}22\text{-}21}$		111.55	111.83	111.21	111.49	111.42
$\theta_{24\text{-}23\text{-}22}$		110.76	110.84	110.69	110.96	110.68
$\theta_{25\text{-}24\text{-}23}$		119.13	119.62	119.57	119.50	119.48
$\theta_{26\text{-}24\text{-}23}$		112.62	113.14	112.90	112.85	113.15
$\theta_{27\text{-}21\text{-}22}$		111.55	111.27	111.82	111.28	111.55
$\varphi_{4\text{-}3\text{-}2\text{-}1}$	−178.16		191.66	179.55	182.95	179.16
$\varphi_{5\text{-}4\text{-}3\text{-}2}$	−179.06		180.00	190.44	188.26	180.45
$\varphi_{6\text{-}5\text{-}4\text{-}3}$	178.78		180.55	180.00	172.58	178.73
$\varphi_{13\text{-}12\text{-}2\text{-}1}$	133.99		100.96	137.41	148.09	140.62
$\varphi_{15\text{-}13\text{-}12\text{-}2}$	175.52		185.93	174.96	168.41	173.78
$\varphi_{24\text{-}23\text{-}22\text{-}21}$		79.67	79.70	81.66	80.87	82.16
$\varphi_{25\text{-}24\text{-}23\text{-}22}$		−1.05	356.49	6.00	358.05	351.27
$\varphi_{26\text{-}24\text{-}23\text{-}22}$		178.99	176.71	185.01	178.15	171.60

① 键长单位为 nm，键角及二面角单位为°。

4.4.2 总能量和相互作用能

表 4.18 列出 HF/STO-3G 全优化构型下由不同基组求得的 HF 能量、零点校正能(ZPEC)和分子间相互作用能以及色散能。由表 4.19 可见,在 HF/STO-3G 水平上,经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能很小甚至出现正值,而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系,色散能校正是必要的。用 HF/6-31G* 计算总能量,再经 BSSE 校正,得到的 HF 相互作用能比 STO-3G 水平上的大一些,这可能是由于后者基组小的缘故。HF/STO-3G 计算得出 V 的结合能最大,而 HF/6-31G*//HF/STO-3G计算得出 Ⅵ 的结合能最大,其值为 28.14 $kJ \cdot mol^{-1}$。由此可见,选择合适的基组进行计算是十分关键的。

表 4.18 NG、EGDN 和 EGDN + NG 的 STO-3G 水平上的总能量、零点能和相互作用能($kJ \cdot mol^{-1}$)

基集		Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
STO-3G	E(HF)	-1674128.12	-4116326.99	-4116329.00	-4116331.25	-4116327.65
	ZPEC	264.76	633.48	634.07	634.44	633.55
	ΔE(HF)		-11.08	-13.08	-15.33	-11.74
	$\Delta E(HF)_C$		1.38	3.46	-2.12	-2.13
	E_D		-16.41	-22.85	-28.87	-25.29
	$\Delta E_{C,ZPEC}$		-12.43	-16.21	-27.44	-24.76
6-31G* //STO-3G	E(HF)	-1669070.61	-4171150.34	-4171146.51	-4171153.66	-4171139.68
	ΔE(HF)		-8.27	-4.44	-11.59	-14.15
	$\Delta E(HF)_C$		-3.20	-0.76	-2.33	-5.52
	$\Delta E_{C,ZPEC}$		-17.01	-19.42	-27.64	-28.14

4.4.3 原子电荷分布与转移

表 4.19 列出 HF/STO-3G 水平上 NG、EGDN 和 NG + EGDN 混合体的自然原子电荷分析结果。为方便叙述,将 NG 子体系定义为子体系 1。由表 4.19 和图 4.4 可见,混合体的两个子体系的电荷分布发生了变化。与单体Ⅰ和Ⅱ相比,Ⅲ的子体系 1 的 C(1)、C(3)、O(6)、H(16)、H(18)分别得到 0.009、0.006、0.005、0.006 和 0.005 e 的电荷,而 H(17)和 H(19)分别失去 0.011 和 0.013 e;子体系 2 的 O(23)失去 0.010 e 的电荷,而 O(25)和 O(26)分别得到 0.005 和 0.006 e 的电荷。电荷传递的净效果是子体系 1 带有 0.017 e 的负电荷。

Ⅳ的子体系 1 的 C(3)、O(7)和 H(18)分别得到 0.009、0.022 和 0.005 e 的电荷,而 O(6)和 H(20)分别失去 0.008 和 0.020 e 的电荷;子体系 2 的 O(25)得到

0.015 e的电荷，而 O(23)和 H(31)分别失去 0.005 和 0.008 e 的电荷。由于 O(7)…H(31)和 H(20)…O(25)的间距相近，电荷的反向传递相互抵消，使子体系 1 仅带有 0.001 e的负电荷。

表 4.19 EGDN 和 EGDN + NG 的 STO-3G 自然原子电荷(e)

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
C(1)	0.066		0.057	0.067	0.067	0.067
C(2)	0.113		0.115	0.114	0.118	0.111
C(3)	0.063		0.057	0.052	0.062	0.063
O(4)	−0.142		−0.140	−0.138	−0.139	−0.141
N(5)	0.369		0.367	0.371	0.377	0.369
O(6)	−0.187		−0.193	−0.176	−0.206	−0.187
O(7)	−0.230		−0.230	−0.252	−0.218	−0.231
O(8)	−0.139		−0.142	−0.140	−0.139	−0.142
N(9)	0.369		0.369	0.368	0.369	0.375
O(10)	−0.188		−0.190	−0.189	−0.187	−0.210
O(11)	−0.230		−0.232	−0.229	−0.229	−0.215
O(12)	−0.149		−0.150	−0.148	−0.143	−0.151
N(13)	0.374		0.373	0.373	0.377	0.372
O(14)	−0.226		−0.226	−0.227	−0.213	−0.221
O(15)	−0.181		−0.185	−0.183	−0.203	−0.186
H(16)	0.061		0.055	0.064	0.063	0.062
H(17)	0.058		0.069	0.058	0.059	0.062
H(18)	0.085		0.080	0.080	0.078	0.088
H(19)	0.058		0.071	0.054	0.057	0.059
H(20)	0.059		0.059	0.079	0.066	0.057
C(21)		0.061	0.060	0.055	0.054	0.061
C(22)		0.061	0.063	0.060	0.055	0.057
O(23)		−0.133	−0.123	−0.128	−0.130	−0.126
N(24)		0.364	0.366	0.369	0.368	0.367
O(25)		−0.236	−0.241	−0.251	−0.259	−0.247
O(26)		−0.188	−0.194	−0.183	−0.186	−0.198
O(27)		−0.133	−0.132	−0.134	−0.132	−0.132
N(28)		0.364	0.365	0.364	0.364	0.365
O(29)		−0.188	−0.183	−0.187	−0.191	−0.187
O(30)		−0.236	−0.236	−0.238	−0.238	−0.237
H(31)		0.068	0.068	0.076	0.077	0.067
H(32)		0.064	0.066	0.062	0.061	0.063
H(33)		0.064	0.065	0.066	0.074	0.075
H(34)		0.068	0.072	0.071	0.067	0.069

Ⅴ的子体系 1 的 O(7)、O(12)、O(14)和 H(20)分别得到 0.012、0.006、0.013 和 0.007 e的电荷,而 C(2)、N(5)、O(6)、O(15)和 H(18)分别失去 0.005、0.008、0.018、0.022 和 0.007 e 的电荷;子体系 2 的 O(25)得到 0.023 e 的电荷,而 O(23)、H(31)和 H(33)分别失去 0.003、0.009 和 0.010 e的电荷。电荷传递的净效果是子体系 1 带有 0.015 e的正电荷。

Ⅵ的子体系 1 的 N(19)和 O(10)分别得到 0.006 和 0.022 e的电荷,而 O(11)失去 0.015 e的电荷;子体系 2 的 O(25)和 O(33)分别得到 0.011 和 0.011 e的电荷,而 O(23)失去 0.007 e的电荷。由于 O(10)⋯H(33)和 H(18)⋯O(26)的间距相近,电荷的反向传递相互抵消,子体系 1 仅带有 0.002 e的正电荷。通过以上分析可知,电荷分别的变化主要发生在二子体系的相互邻近的部分。

4.4.4 自然键轨道分析

为探讨 NG + EGDN 分子间相互作用的本质,对 NG、EGDN 和 NG + EGDN 进行了 HF/STO-3G 水平的自然键轨道分析,表 4.20 列举的是电子供体(donor)轨道 i、电子受体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E。由表 4.20 并结合图 4.4 可知,构型Ⅲ的 LP(1)O(25)和 LP(3)O(25)对 C(13)—H(19)的 σ 反键轨道、LP(2)O(26)对 C(1)—H(17)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 2.13 和 5.38 和 3.46 kJ·mol^{-1};构型Ⅳ的 LP(1)O(7)和 LP(3)O(7)对 C(21)—H(31)的 σ 反键轨道、LP(2)O(25)和 LP(3)O(25)对 C(3)—H(20)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 2.93、4.42、4.19 和 2.29 kJ·mol^{-1};构型Ⅴ的 N(13)—O(15)的 π 轨道和 LP(1)O(15)对 C(22)—H(23)的 σ 反键轨道、LP(1)O(6)对 C(21)—H(31)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 2.18、2.64 和 2.41 kJ·mol^{-1};构型Ⅵ的结果比较复杂、分散。LP(1)O(10)对 C(22)—H(33)的 σ 反键轨道的稳定化能为 2.03 kJ·mol^{-1}。由此可见,NG + EGDN 的双分子相互作用主要是通过—NO_2 上 O 原子与另一分子相近的 C—H 的 σ 反键轨道之间发生的。

表 4.20 NG、EGDN 和 NG + EGDN 的 HF/STO-3G 水平自然键轨道分析①

混合体	给体 NBO(i)	受体 NBO(j)	E/kJ·mol^{-1}
Ⅲ	BD (1) C(3)—H(19)	LP (3) O(25)	0.06
	BD (1) N(24)—O(26)	BD* (1) C(1)—H(17)	0.21
	LP (1) O(25)	BD* (1) C(3)—H(19)	2.13
	LP (2) O(25)	BD* (1) C(3)—H(19)	5.38
	LP (3) O(25)	BD* (1) C(3)—H(19)	0.54
	LP (1) O(26)	BD* (1) C(1)—H(17)	1.46
	LP (2) O(26)	BD* (1) C(1)—H(17)	3.45
	LP (2) O(26)	BD* (1) C(3)—H(19)	0.05
	BD* (1) N(24)—O(25)	BD* (1) C(3)—H(19)	0.21

续表

混合体	给体 NBO(i)	受体 NBO(j)	E/kJ·mol^{-1}
Ⅳ	BD (1) C(3)—H(20)	LP (3) O(25)	0.34
	LP (1) O(7)	BD*(1) C(21)—H(31)	2.93
	LP (2) O(7)	BD*(1) C(21)—H(31)	1.70
	LP (3) O(7)	BD*(1) C(21)—H(31)	4.42
	BD*(1) N(5)—O(7)	BD*(1) C(21)—H(31)	0.09
	BD (1) C(21)—H(31)	LP (3) O(7)	0.51
	LP (1) O(25)	BD*(1) C(3)—H(20)	3.07
	LP (2) O(25)	BD*(1) C(3)—H(20)	4.19
	LP (3) O(25)	BD*(1) C(3)—H(20)	2.99
	BD*(1) N(24)—O(25)	BD*(1) C(3)—H(20)	0.22
Ⅴ	BD (1) N(5)—O(6)	BD*(1) C(21)—H(31)	0.20
	BD (2) N(5)—O(6)	BD*(1) C(21)—H(31)	0.76
	BD (1) N(13)—O(15)	BD*(1) C(22)—H(33)	0.18
	BD (2) N(13)—O(15)	BD*(1) C(22)—H(33)	2.18
	LP (2) O(4)	BD*(1) N(24)—O(25)	0.08
	LP (1) O(6)	BD*(1) C(21)—H(31)	2.41
	LP (2) O(6)	BD*(1) C(21)—H(31)	1.51
	LP (1) O(15)	BD*(1) C(22)—H(33)	2.64
	LP (2) O(15)	BD*(1) C(22)—H(33)	0.29
	BD*(2) N(5)—O(6)	BD*(1) C(21)—H(31)	0.81
	BD*(2) N(13)—O(15)	BD*(1) C(22)—H(33)	1.18
	BD (1) C(21)—H(31)	BD*(2) N(5)—O(6)	0.22
	BD (1) C(22)—H(33)	BD*(2) N(13)—O(15)	0.40
	LP (2) O(25)	BD*(1) C(3)—H(20)	0.07
	LP (3) O(25)	BD*(1) N(5)—O(6)	0.09
Ⅵ	BD (1) C(2)—H(18)	BD*(2) N(24)—O(26)	0.10
	BD (1) N(9)—O(10)	BD*(1) C(22)—H(33)	0.19
	BD (2) N(9)—O(10)	BD*(1) C(22)—H(33)	1.00
	LP (2) O(8)	LP (3) O(25)	0.10
	LP (1) O(10)	BD*(1) C(22)—H(33)	2.03
	LP (2) O(10)	BD*(1) C(22)—H(33)	0.78
	BD*(2) N(9)—O(10)	BD*(1) C(22)—H(33)	0.82
	BD (1) C(22)—H(33)	BD*(2) N(9)—O(10)	0.22
	BD (1) N(24)—O(26)	BD*(1) C(2)—H(18)	0.29
	BD (2) N(24)—O(26)	BD*(1) C(2)—H(18)	0.37
	LP (2) O(25)	BD*(1) C(1)—H(17)	0.08
	LP (3) O(25)	LP (3) O(11)	0.13
	LP (3) O(25)	BD*(1) N(9)—O(10)	0.09
	LP (1) O(26)	BD*(1) C(2)—H(18)	0.93
	LP (2) O(26)	BD*(1) C(2)—H(18)	0.51
	BD*(1) N(24)—O(26)	BD*(1) C(2)—H(18)	0.06
	BD*(2) N(24)—O(26)	BD*(1) C(2)—H(18)	0.47

① 见表4.16注。

4.4.5 两种结果比较

综合本节和上节的计算结果，在 HF/STO-3G 水平上求得硝化甘油二聚体和硝化甘油＋硝化乙二醇混合体系各四种稳定构型。超分子体系的几何构型与单体相差不大，表明分子间相互作用对几何构型影响很小。在 HF/6-31G*//HF/STO-3G 水平上，NG 二聚体的结合能(32.08 $kJ \cdot mol^{-1}$)大于 NG + EGDN 的结合能(28.14 $kJ \cdot mol^{-1}$)，说明 NG 的自聚合趋势要强于 NG + EGDN 形成超分子的趋势，因此在 NG 中加入 EGDN 的确可使体系的凝固点降低。这就从理论上阐明了加入 EGDN 可防止 NG 低温结冻的实验事实。

4.5 太安与小分子、太安与高分子链的分子间相互作用

首先对太安(PETN)和系列相关小分子(甲烷、二氟甲烷和四氟甲烷)形成的超分子体系进行分子间相互作用的从头计算。在 HF/3-21G* 水平上，先分别对 PETN 和 CH_4(CH_2F_2、CF_4)单体分子进行几何构型全优化；然后在相同计算水平上，对 Chem3D 软件组建的 PETN + CH_4(CH_2F_2、CF_4)势能面上的可能构型用 Berny 方法进行优化，得到它们的各 3 种全优化构型。对各优化构型进行振动分析，均无虚频，表明它们均对应各自势能面上的极小点。还进行了自然键轨道分析。对聚乙烯[$\leftarrow CH_2CH_2 \rightarrow_n$]、聚偏氟乙烯[$\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$]、聚四氟乙烯[$\leftarrow CF_2CF_2 \rightarrow n$]和聚三氟氯乙烯[$\leftarrow CF_2CFCl \rightarrow_n$]等高分子黏结剂，分别取 n = 1～5 个单元，采用 PM3-MO 方法，对 Chem3D 软件组合得到的 PETN 和上述高分子链(n = 1, 2, 3, 4, 5 且端基以 H 原子饱和)系列混合体系的势能面上的可能构型进行全优化，在优化构型下经 SCF 计算求得电子结构和能量。所得稳定构型均无虚频，表明它们都对应各自势能面上极小点。收敛精度取程序内定值。显然，半经验分子轨道计算结果只对同系物具有相对比较的意义，取统一简单的计算模型有利于抵消系统误差，探讨递变规律。

4.5.1 太安与甲烷的相互作用

PETN 和 PETN + CH_4 混合体的 HF/3-21G* 的全优化构型示于图 4.5，全优化几何参数列于表 4.21。由表 4.21 可见，与单体分子Ⅰ相比，Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的 $r_{7\text{-}6}$(即 O—N 键)分别缩短 0.2、0.5 和 0.1 pm；Ⅱ和Ⅲ的 $r_{8\text{-}7}$分别增加 0.2 和 0.4 pm，Ⅳ的 $r_{8\text{-}7}$缩短 0.3 pm，Ⅱ和Ⅲ的 $r_{9\text{-}7}$分别缩短 0.2 和 0.5 pm，Ⅳ的 $r_{9\text{-}7}$增加 0.3 pm，其他键长变化不明显。与 CH_2F_2 单体分子相比，二聚体Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的对应键长有所变化，但变化不明显。与单体分子的键角和二面角相比，二聚体的键角和二面角变化甚微，只有Ⅱ的 $\varphi_{8\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$增加 7.26°，Ⅳ的 $\varphi_{21\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$增加 6.95°。由此可

见,双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。参见图 4.5,构型Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的最短分子间距分别为 0.2566、0.2583 和 0.2505 nm。

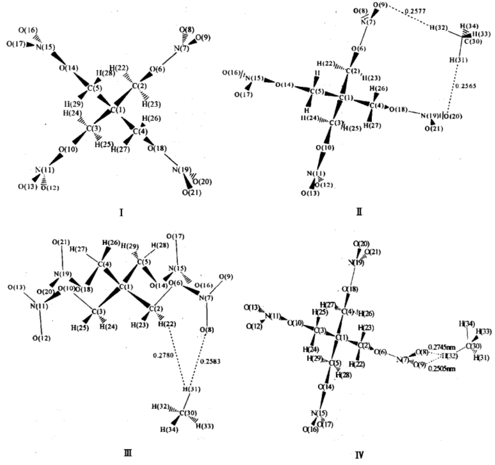


图 4.5　PETN 和 PETN + CH_4的原子编号和分子间距离(单位:nm)

表 4.21　PETN、CH_4 和 PETN + CH_4 的 HF/3-21G* 全优化几何参数①

几何参数	Ⅰ	CH_4	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$r_{2\text{-}1}$	0.1530		0.1529	0.1529	0.1530
$r_{3\text{-}1}$	0.1530		0.1530	0.1530	0.1529
$r_{4\text{-}1}$	0.1530		0.1530	0.1530	0.1529
$r_{5\text{-}1}$	0.1530		0.1530	0.1530	0.1530
$r_{6\text{-}2}$	0.1471		0.1473	0.1472	0.1471
$r_{7\text{-}6}$	0.1409		0.1407	0.1405	0.1408
$r_{8\text{-}7}$	0.1233		0.1235	0.1237	0.1230

续表

几何参数	I	CH_4	II	III	IV
$r_{9\text{-}7}$	0.1214		0.1212	0.1209	0.1217
$r_{10\text{-}3}$	0.1471		0.1471	0.1470	0.1471
$r_{11\text{-}10}$	0.1409		0.1409	0.1408	0.1409
$r_{12\text{-}11}$	0.1233		0.1233	0.1232	0.1233
$r_{13\text{-}11}$	0.1214		0.1214	0.1214	0.1214
$r_{14\text{-}5}$	0.1471		0.1471	0.1471	0.1471
$r_{15\text{-}14}$	0.1409		0.1409	0.1409	0.1409
$r_{16\text{-}15}$	0.1214		0.1214	0.1213	0.1214
$r_{17\text{-}15}$	0.1233		0.1233	0.1233	0.1233
$r_{18\text{-}4}$	0.1471		0.1471	0.1471	0.1471
$r_{19\text{-}18}$	0.1409		0.1409	0.1408	0.1407
$r_{20\text{-}19}$	0.1214		0.1214	0.1213	0.1217
$r_{21\text{-}19}$	0.1233		0.1233	0.1233	0.1230
$r_{22\text{-}2}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
$r_{23\text{-}2}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
$r_{24\text{-}3}$	0.1074		0.1074	0.1073	0.1074
$r_{25\text{-}3}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1075
$r_{26\text{-}4}$	0.1074		0.1074	0.1075	0.1074
$r_{27\text{-}4}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
$r_{28\text{-}5}$	0.1074		0.1074	0.1075	0.1075
$r_{29\text{-}5}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
$r_{31\text{-}30}$		0.1083	0.1083	0.1085	0.1082
$r_{32\text{-}30}$		0.1083	0.1080	0.1084	0.1082
$r_{33\text{-}30}$		0.1083	0.1083	0.1080	0.1083
$r_{34\text{-}30}$		0.1083	0.1084	0.1082	0.1083
$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}$	107.46		107.44	107.34	107.36
$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	110.49		110.50	110.48	110.71
$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	110.49		110.45	110.56	110.37
$\theta_{6\text{-}2\text{-}1}$	103.83		103.76	103.78	103.88
$\theta_{7\text{-}6\text{-}2}$	113.56		113.59	113.89	113.44
$\theta_{8\text{-}7\text{-}6}$	116.26		116.31	116.28	116.40
$\theta_{9\text{-}7\text{-}6}$	113.97		114.18	114.32	113.90
$\theta_{10\text{-}3\text{-}1}$	103.83		103.80	103.96	103.88
$\theta_{11\text{-}10\text{-}3}$	113.56		113.55	113.52	113.56
$\theta_{12\text{-}11\text{-}10}$	116.26		116.25	116.34	116.25
$\theta_{13\text{-}11\text{-}10}$	113.97		113.96	113.92	113.97
$\theta_{14\text{-}5\text{-}1}$	103.83		103.80	103.81	103.88
$\theta_{15\text{-}14\text{-}5}$	113.55		113.57	113.53	113.56
$\theta_{16\text{-}15\text{-}14}$	113.97		113.96	113.99	113.97
$\theta_{17\text{-}15\text{-}14}$	116.26		116.25	116.24	116.25
$\theta_{18\text{-}4\text{-}1}$	103.83		103.82	103.81	103.89
$\theta_{19\text{-}18\text{-}4}$	113.56		113.56	113.57	113.44
$\theta_{20\text{-}19\text{-}18}$	113.97		113.97	114.03	113.91
$\theta_{21\text{-}19\text{-}18}$	116.26		116.25	116.19	116.41
$\theta_{22\text{-}2\text{-}1}$	111.80		111.86	111.73	111.71
$\theta_{23\text{-}2\text{-}1}$	111.80		111.85	111.82	111.86

续表

几何参数	Ⅰ	CH_4	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$\theta_{24\text{-}3\text{-}1}$	111.80		111.80	111.81	111.92
$\theta_{25\text{-}3\text{-}1}$	111.80		111.81	111.80	111.66
$\theta_{26\text{-}4\text{-}1}$	111.80		111.82	111.81	111.86
$\theta_{27\text{-}4\text{-}1}$	111.80		111.79	111.84	111.71
$\theta_{28\text{-}5\text{-}1}$	111.80		111.81	111.80	111.65
$\theta_{29\text{-}5\text{-}1}$	111.80		111.80	111.84	111.92
$\theta_{32\text{-}30\text{-}31}$		109.47	110.60	110.05	109.60
$\theta_{33\text{-}30\text{-}31}$		109.47	109.20	109.63	109.50
$\theta_{34\text{-}30\text{-}31}$		109.47	109.30	109.46	109.50
$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	120.61		120.55	120.61	120.61
$\varphi_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	−120.61		239.26	239.40	239.43
$\varphi_{6\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	180.00		183.79	179.68	179.71
$\varphi_{7\text{-}6\text{-}2\text{-}1}$	179.97		177.40	179.68	179.86
$\varphi_{8\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	0.03		7.29	358.07	0.84
$\varphi_{9\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	−179.97		180.92	180.00	187.27
$\varphi_{10\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	180.00		179.98	180.00	181.25
$\varphi_{11\text{-}10\text{-}3\text{-}1}$	179.97		179.97	180.00	179.82
$\varphi_{12\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	0.02		0.02	359.68	0.25
$\varphi_{13\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	−179.98		180.02	180.00	180.22
$\varphi_{14\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	59.40		59.04	59.37	60.51
$\varphi_{15\text{-}14\text{-}5\text{-}1}$	−179.98		180.62	180.00	179.82
$\varphi_{16\text{-}15\text{-}14\text{-}5}$	179.99		179.81	180.00	180.22
$\varphi_{17\text{-}15\text{-}14\text{-}5}$	−0.01		359.82	359.68	0.25
$\varphi_{18\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	−59.40		300.57	300.58	304.26
$\varphi_{19\text{-}18\text{-}4\text{-}1}$	−179.97		180.13	180.32	177.43
$\varphi_{20\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$	179.98		179.90	180.00	186.88
$\varphi_{21\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$	−0.03		359.90	359.55	6.92
$\varphi_{22\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	62.60		62.43	62.25	66.21
$\varphi_{23\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	−62.70		296.97	297.15	300.88
$\varphi_{24\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	−62.70		297.32	297.22	298.69
$\varphi_{25\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	62.60		62.62	62.77	63.92
$\varphi_{26\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	58.00		57.93	57.95	61.37
$\varphi_{27\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	−176.70		183.22	183.13	186.69
$\varphi_{28\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	−57.00		301.70	302.03	303.18
$\varphi_{29\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	176.70		176.40	176.79	177.95
$\varphi_{33\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$		120.00	121.10	119.89	120.40
$\varphi_{34\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$		−120.00	−121.20	240.02	120.00
分子间部分					
$r_{30\text{-}1}$			0.5582	0.5278	0.7248
$\theta_{30\text{-}1\text{-}2}$			111.00	34.21	151.50
$\theta_{31\text{-}30\text{-}1}$			10.10	54.04	6.80
$\varphi_{30\text{-}12\text{-}6}$			−57.00	166.60	−35.50
$\varphi_{31\text{-}30\text{-}12}$			−123.30	353.76	−51.10
$\varphi_{32\text{-}30\text{-}31\text{-}1}$			−6.40	10.93	−118.90

①键长单位为 nm,键角和二面角单位为°。

表4.22列出HF/3-21G*水平上PETN、CH_4和PETN+CH_4混合体的自然原子电荷分析结果。由表4.22和图4.5可见，混合体的两个子体系的电荷分布发生了变化。以构型Ⅱ为例，与单体PETN相比，Ⅱ中PETN子体系的O(8)失去0.008 e的电荷，而O(9)得到0.008 e的电荷；CH_4子体系的C(30)、H(31)和H(32)分别得到0.003、0.004和0.005 e，而H(33)和H(34)则分别失去0.006和0.003 e。电荷传递的净结果使PETN子体系带有0.011 e的电荷。类似分析可知，Ⅲ和Ⅳ的电荷分布的变化与Ⅱ相似，电荷传递的净结果使PETN子体系分别带有0.003和0.009 e的电荷。由此可见，三种构型的子体系间存在较小的电荷转移。

表4.22 PETN，CH_4和PETN+CH_4的HF/3-21G*的自然原子电荷(e)

原子	Ⅰ	CH_4	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
C(1)	-0.195		-0.195	-0.195	-0.195
C(2)	-0.089		-0.089	-0.088	-0.089
C(3)	-0.089		-0.089	-0.089	-0.089
C(4)	-0.089		-0.089	-0.090	-0.089
C(5)	-0.089		-0.089	-0.090	-0.089
O(6)	-0.413		-0.411	-0.413	-0.411
N(7)	0.746		0.748	0.749	0.748
O(8)	-0.391		-0.383	-0.401	-0.397
O(9)	-0.323		-0.331	-0.318	-0.318
O(10)	-0.413		-0.413	-0.413	-0.413
N(11)	0.746		0.746	0.746	0.746
O(12)	-0.391		-0.391	-0.391	-0.391
O(13)	-0.323		-0.323	-0.324	-0.323
O(14)	-0.413		-0.413	-0.413	-0.414
N(15)	0.746		0.746	0.746	0.746
O(16)	-0.323		-0.323	-0.323	-0.323
O(17)	-0.391		-0.391	-0.392	-0.391
O(18)	-0.413		-0.411	-0.413	-0.414
N(19)	0.746		0.748	0.746	0.746
O(20)	-0.323		-0.331	-0.323	-0.323
O(21)	-0.391		-0.383	-0.392	-0.391
H(22)	0.260		0.261	0.261	0.261
H(23)	0.260		0.260	0.262	0.261
H(24)	0.260		0.261	0.260	0.260
H(25)	0.260		0.259	0.260	0.260
H(26)	0.260		0.260	0.260	0.260
H(27)	0.260		0.261	0.260	0.260
H(28)	0.260		0.259	0.260	0.260
H(29)	0.260		0.261	0.260	0.260
C(30)		-0.892	-0.901	-0.900	-0.896
H(31)		0.223	0.219	0.230	0.222
H(32)		0.223	0.218	0.212	0.229
H(33)		0.223	0.227	0.229	0.220
H(34)		0.223	0.226	0.227	0.217

表4.23列出HF/3-21G* 全优化构型下的HF能量、零点校正能(ZPEC)和分子间相互作用能以及由式(1.15)求得的色散能。由表4.23可见,在HF/3-21G* 水平上,经BSSE校正后的HF相互作用能较小,甚至出现了正值,而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系,色散能校正是必要的。经BSSE、ZPE和色散能校正,在HF/3-21G* 水平上,PETN + CH_4 混合体的最大结合能为3.68 $kJ \cdot mol^{-1}$。

表4.23　总能量、零点能和相互作用能($kJ \cdot mol^{-1}$)

基集		Ⅰ	CH_4	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
HF/	E(HF)	-3418331.73	-104959.29	-3523300.59	-3523295.35	-3523298.12
3-21G*	ZPEC			4.73	2.62	2.84
	ΔE(HF)			-9.57	-4.33	-7.10
	$\Delta E(HF)_C$			6.32	1.37	4.68
	ΔE^D			-10.00	-5.77	-5.89
	$\Delta E_{C,ZPEC}$			-3.68	-2.96	-1.21

为探讨分子间相互作用的本质,对PETN、CH_4 和PETN + CH_4 进行了HF/3-21G* 水平的自然键轨道分析,表4.24列举的是电子供体(donor)轨道 i、电子受体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E。由表4.24并结合图4.5

表4.24　HF/3-21G* 水平PETN + CH_4 的相互作用部分的自然键轨道分析①

结构	给体NBO(i)	受体NBO(j)	$E/kJ \cdot mol^{-1}$
Ⅱ	BD (1) N(7)—O(9)	BD* (1) C(30)—H(32)	0.24
	BD (2) N(7)—O(9)	BD* (1) C(30)—H(32)	0.68
	BD (1) N(19)—O(20)	BD* (1) C(30)—H(31)	0.24
	BD (2) N(19)—O(20)	BD* (1) C(30)—H(31)	0.72
	LP (1) O(9)	BD* (1) C(30)—H(32)	0.41
	LP (1) O(20)	BD* (1) C(30)—H(31)	0.46
	BD* (2) N(7)—O(9)	BD* (1) C(30)—H(32)	0.20
	BD* (2) N(19)—O(20)	BD* (1) C(30)—H(31)	0.22
Ⅲ	LP (1) O(8)	BD* (1) C(30)—H(31)	1.02
	LP (2) O(8)	BD* (1) C(30)—H(31)	0.36
	LP (3) O(8)	BD* (1) C(30)—H(31)	0.11
Ⅳ	LP (1) O(8)	BD* (1) C(30)—H(32)	0.54
	LP (2) O(8)	BD* (1) C(30)—H(32)	1.59
	LP (3) O(8)	BD* (1) C(30)—H(32)	0.15
	LP (1) O(9)	BD* (1) C(30)—H(32)	0.08
	LP (2) O(9)	BD* (1) C(30)—H(32)	0.35

①见表4.5注。

可知,构型Ⅱ相互作用的原子较多,没有较为突出的作用点;但是Ⅱ中 N(7)—O(9)的 π 成键轨道对 C(30)—H(32)的 σ 反键轨道、N(19)—O(20)的 π 成键轨道对 C(30)—H(31)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.68 和 0.72 kJ·mol^{-1},仍是比其他数值大。构型Ⅲ的 LP (2) O(8)对 C(30)—H(31)的 σ 反键轨道的稳定化能为 1.02 kJ·mol^{-1},构型Ⅳ中 LP(2)O(8)对 C(30)—H(32)的 σ 反键轨道的稳定化能为 1.59 kJ·mol^{-1};说明Ⅲ主要是通过 O(9)的孤对电子和 C(30)—H(31)的反键轨道之间相互作用的,Ⅳ主要是通过 O(9)的孤对电子和 C(30)—H(32)的反键轨道之间相互作用的。

4.5.2 太安和二氟甲烷的相互作用

PETN 和 PETN + CH_2F_2 的 HF/3-21G* 的全优化构型示于图 4.6,全优化几何参数列于表 4.25。由表 4.25 可见,与单体分子Ⅰ相比,Ⅴ、Ⅵ和Ⅶ的 $r_{6\text{-}2}$(即 C—O键)分别增长 0.3、0.2 和 0.5 pm,而 $r_{7\text{-}6}$(即 O—N 键)分别缩短 0.3、0.5 和

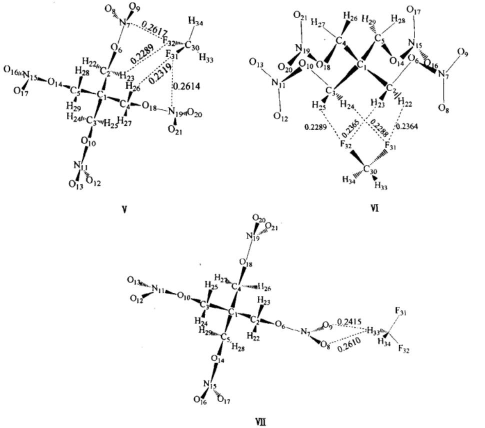


图 4.6　PETN + CF_2H_2 的原子编号和分子间距离(单位:nm)

0.8 pm；Ⅵ的 $r_{9\text{-}7}$缩短 0.3 pm，$r_{20\text{-}19}$增长 0.9 pm，其他键长变化不明显。由于在多数含硝基炸药分子中，X—NO_2（X＝N、C 和 O）键通常被认为是热解和起爆的引发键，故 O—N 键缩短表明分子间的相互作用使该键和该物质钝化。与 CH_2F_2 单体分子相比，混合体Ⅴ、Ⅵ和Ⅶ中的 $r_{31\text{-}30}$（即 C—F 键）分别增长 0.8，1.0，0.3 pm；$r_{32\text{-}30}$分别增长 0.9，1.0，0.2 pm；而 $r_{33\text{-}30}$（即 C—H 键）分别缩短 0.4，0.2，0.5 pm。与单体分子的键角和二面角相比，混合体的键角和二面角变化甚微，只有Ⅴ的 $\varphi_{8\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$和 $\varphi_{21\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$分别增加 21.51°和 19.60°。由此可见，双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。参见图 4.6，构型Ⅴ、Ⅵ和Ⅶ的最短分子间距分别为 0.2614、0.2288 和 0.2415 nm。

表 4.25　PETN、CF_2H_2 和 PETN + CF_2H_2 的 HF/3-21G* 全优化几何参数①

几何参数	Ⅰ	CF_2H_2	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
$r_{2\text{-}1}$	0.1530		0.1529	0.1530	0.1529
$r_{3\text{-}1}$	0.1530		0.1529	0.1527	0.1530
$r_{4\text{-}1}$	0.1530		0.1529	0.1529	0.1530
$r_{5\text{-}1}$	0.1530		0.1529	0.1529	0.1530
$r_{6\text{-}2}$	0.1471		0.1474	0.1473	0.1476
$r_{7\text{-}6}$	0.1409		0.1406	0.1404	0.1401
$r_{8\text{-}7}$	0.1233		0.1225	0.1234	0.1234
$r_{9\text{-}7}$	0.1214		0.1221	0.1215	0.1217
$r_{10\text{-}3}$	0.1471		0.1472	0.1473	0.1471
$r_{11\text{-}10}$	0.1409		0.1407	0.1404	0.1409
$r_{12\text{-}11}$	0.1233		0.1233	0.1236	0.1233
$r_{13\text{-}11}$	0.1214		0.1214	0.1214	0.1213
$r_{14\text{-}5}$	0.1471		0.1472	0.1471	0.1471
$r_{15\text{-}14}$	0.1409		0.1407	0.1407	0.1410
$r_{16\text{-}15}$	0.1214		0.1214	0.1214	0.1213
$r_{17\text{-}15}$	0.1233		0.1233	0.1234	0.1233
$r_{18\text{-}4}$	0.1471		0.1474	0.1471	0.1471
$r_{19\text{-}18}$	0.1409		0.1406	0.1407	0.1410
$r_{20\text{-}19}$	0.1214		0.1223	0.1214	0.1213
$r_{21\text{-}19}$	0.1233		0.1224	0.1234	0.1232
$r_{22\text{-}2}$	0.1074		0.1073	0.1072	0.1074
$r_{23\text{-}2}$	0.1074		0.1072	0.1072	0.1074
$r_{24\text{-}3}$	0.1074		0.1074	0.1071	0.1074
$r_{25\text{-}3}$	0.1074		0.1074	0.1071	0.1074
$r_{26\text{-}4}$	0.1074		0.1073	0.1074	0.1074
$r_{27\text{-}4}$	0.1074		0.1073	0.1074	0.1074
$r_{28\text{-}5}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
$r_{29\text{-}5}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074

续表

几何参数	Ⅰ	CF_2H_2	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
$r_{31\text{-}30}$		0.1372	0.1380	0.1382	0.1375
$r_{32\text{-}30}$		0.1372	0.1381	0.1382	0.1374
$r_{33\text{-}30}$		0.1073	0.1069	0.1071	0.1068
$r_{34\text{-}30}$		0.1073	0.1069	0.1071	0.1074
$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}$	107.46		107.29	106.93	107.41
$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	110.49		110.94	110.74	110.41
$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	110.49		110.45	110.74	110.62
$\theta_{6\text{-}2\text{-}1}$	103.83		104.04	103.81	103.72
$\theta_{7\text{-}6\text{-}2}$	113.56		112.94	113.57	113.86
$\theta_{8\text{-}7\text{-}6}$	116.26		116.68	116.49	116.93
$\theta_{9\text{-}7\text{-}6}$	113.97		113.99	114.11	114.36
$\theta_{10\text{-}3\text{-}1}$	103.83		103.96	104.44	103.72
$\theta_{11\text{-}10\text{-}3}$	113.56		113.57	113.09	113.56
$\theta_{12\text{-}11\text{-}10}$	116.26		116.35	116.48	116.20
$\theta_{13\text{-}11\text{-}10}$	113.97		114.02	114.24	113.94
$\theta_{14\text{-}5\text{-}1}$	103.83		103.96	104.11	103.76
$\theta_{15\text{-}14\text{-}5}$	113.55		113.58	113.51	113.54
$\theta_{16\text{-}15\text{-}14}$	113.97		114.02	114.08	113.93
$\theta_{17\text{-}15\text{-}14}$	116.26		116.34	116.39	116.21
$\theta_{18\text{-}4\text{-}1}$	103.83		104.09	104.11	103.74
$\theta_{19\text{-}18\text{-}4}$	113.56		112.99	113.51	113.59
$\theta_{20\text{-}19\text{-}18}$	113.97		113.93	114.08	113.92
$\theta_{21\text{-}19\text{-}18}$	116.26		116.79	116.39	116.20
$\theta_{22\text{-}2\text{-}1}$	111.80		111.67	111.64	112.01
$\theta_{23\text{-}2\text{-}1}$	111.80		111.92	111.65	111.83
$\theta_{24\text{-}3\text{-}1}$	111.80		111.87	111.40	111.82
$\theta_{25\text{-}3\text{-}1}$	111.80		111.70	111.41	111.81
$\theta_{26\text{-}4\text{-}1}$	111.80		111.91	111.80	111.90
$\theta_{27\text{-}4\text{-}1}$	111.80		111.65	111.77	111.75
$\theta_{28\text{-}5\text{-}1}$	111.80		111.73	111.80	111.91
$\theta_{29\text{-}5\text{-}1}$	111.80		111.85	111.77	111.72
$\theta_{32\text{-}30\text{-}31}$		108.89	107.73	106.95	108.66
$\theta_{33\text{-}30\text{-}31}$		109.01	108.69	109.13	109.15
$\theta_{34\text{-}30\text{-}31}$		109.01	108.80	109.03	108.84
$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	120.61		120.70	120.71	120.43
$\varphi_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	−120.61		239.49	239.29	239.42
$\varphi_{6\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	180.00		180.00	180.00	180.00
$\varphi_{7\text{-}6\text{-}2\text{-}1}$	179.97		176.65	180.00	176.23
$\varphi_{8\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	0.03		21.54	0.00	359.68
$\varphi_{9\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	−179.97		200.90	180.00	179.68

续表

几何参数	Ⅰ	CF_2H_2	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
$\varphi_{10\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	180.00		180.45	180.00	179.68
$\varphi_{11\text{-}10\text{-}3\text{-}1}$	179.97		181.14	180.00	180.00
$\varphi_{12\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	0.02		0.00	0.00	0.00
$\varphi_{13\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	−179.98		180.00	180.00	180.00
$\varphi_{14\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	59.40		59.80	59.29	59.09
$\varphi_{15\text{-}14\text{-}5\text{-}1}$	−179.98		180.00	180.00	179.45
$\varphi_{16\text{-}15\text{-}14\text{-}5}$	179.99		180.32	180.00	180.00
$\varphi_{17\text{-}15\text{-}14\text{-}5}$	−0.01		0.32	0.00	0.00
$\varphi_{18\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	−59.40		299.46	300.70	301.34
$\varphi_{19\text{-}18\text{-}4\text{-}1}$	−179.97		177.61	180.00	180.32
$\varphi_{20\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$	179.98		198.92	180.00	180.00
$\varphi_{21\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$	−0.03		19.57	0.00	0.00
$\varphi_{22\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	62.60		62.37	62.04	62.73
$\varphi_{23\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	−62.70		295.83	297.87	296.91
$\varphi_{24\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	−62.70		297.81	297.97	297.15
$\varphi_{25\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	62.60		63.06	62.10	62.49
$\varphi_{26\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	58.00		55.50	58.14	58.72
$\varphi_{27\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	−176.70		182.03	183.32	183.97
$\varphi_{28\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	−57.00		302.40	301.86	301.69
$\varphi_{29\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	176.70		177.13	176.68	176.45
$\varphi_{33\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$		−118.82	242.37	242.07	240.89
$\varphi_{34\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$		118.82	117.73	117.75	118.42
分子间部分					
$r_{30\text{-}1}$			0.4632	0.4265	0.7371
$\theta_{30\text{-}1\text{-}2}$			55.36	56.92	20.04
$\theta_{31\text{-}30\text{-}1}$			53.65	54.15	113.47
$\varphi_{30\text{-}12\text{-}6}$			298.85	180.00	341.99
$\varphi_{31\text{-}30\text{-}12}$			147.27	277.02	219.94
$\varphi_{32\text{-}30\text{-}31\text{-}1}$			3.39	347.98	144.26

①键长单位为 nm，键角、二面角单位为°。

表 4.26 列出 HF/3-21G* 水平上 PETN、CH_2F_2 和 PETN + CH_2F_2 超分子的自然原子电荷分析结果。由表 4.26 和图 4.6 可见，超分子的两个子体系的电荷分布发生了变化。以构型Ⅴ为例，与单体Ⅰ相比，Ⅴ中 PETN 子体系的 O(9)和 O(20)分别得到 0.037 和 0.039 e 的电荷，而 N(7)、O(8)、O(18)、N(19)和 O(21)分别失去 0.010、0.016、0.005、0.010 和 0.018 e 的电荷；CH_2F_2 子体系的 F(31)和F(32)分别得到 0.011 和 0.012 e，而 H(33)和 H(34)则分别失去 0.022 和 0.020 e。电荷传递的净结果使 PETN 子体系带有 0.015 e 的负电荷。类似分析可知，Ⅵ和Ⅶ的 PETN 子体系分别带有 −0.031 和 0.012 e 的电荷。由此可见，三种超分子结构的子体系间存在较大的电荷转移。

表 4.26 PETN、CF_2H_2 和 PETN + CF_2H_2 的 HF/3-21G* 的自然原子电荷(e)

原子	Ⅰ	CF_2H_2	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
C(1)	-0.195		-0.196	-0.194	-0.195
C(2)	-0.089		-0.092	-0.095	-0.089
C(3)	-0.089		-0.089	-0.097	-0.089
C(4)	-0.089		-0.092	-0.089	-0.090
C(5)	-0.089		-0.089	-0.089	-0.090
O(6)	-0.413		-0.409	-0.414	-0.407
N(7)	0.746		0.756	0.746	0.752
O(8)	-0.391		-0.375	-0.396	-0.393
O(9)	-0.323		-0.360	-0.330	-0.320
O(10)	-0.413		-0.411	-0.411	-0.414
N(11)	0.746		0.745	0.746	0.746
O(12)	-0.391		-0.393	-0.404	-0.391
O(13)	-0.323		-0.326	-0.326	-0.322
O(14)	-0.413		-0.411	-0.407	-0.414
N(15)	0.746		0.746	0.745	0.746
O(16)	-0.323		-0.326	-0.327	-0.322
O(17)	-0.391		-0.393	-0.395	-0.391
O(18)	-0.413		-0.408	-0.407	-0.414
N(19)	0.746		0.756	0.745	0.746
O(20)	-0.323		-0.364	-0.327	-0.322
O(21)	-0.391		-0.373	-0.395	-0.391
H(22)	0.260		0.259	0.265	0.261
H(23)	0.260		0.267	0.265	0.261
H(24)	0.260		0.259	0.263	0.260
H(25)	0.260		0.260	0.264	0.260
H(26)	0.260		0.268	0.258	0.260
H(27)	0.260		0.258	0.257	0.261
H(28)	0.260		0.260	0.258	0.260
H(29)	0.260		0.259	0.257	0.261
C(30)		0.444	0.439	0.440	0.579
F(31)		-0.387	-0.398	-0.390	-0.362
F(32)		-0.387	-0.399	-0.390	-0.361
H(33)		0.165	0.187	0.185	0.076
H(34)		0.165	0.185	0.186	0.050

表 4.27 列出 HF/3-21G* 全优化构型下的 HF 能量、零点校正能(ZPEC)和分子间相互作用能以及由公式求得的色散能。由表 4.27 可见，在 HF/3-21G* 水平上，经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能较小，甚至出现了负值，而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系，色散能校正是必要的。计算求得的Ⅴ的色散能最大。经 BSSE、ZPE 和色散能校正，HF/3-21G* 水平上，PETN + CF_2H_2 超分子的最大结合能为 27.19 $kJ\cdot mol^{-1}$。

表 4.27　总能量、零点能和相互作用能($kJ\cdot mol^{-1}$)

基组		Ⅰ	CH_2F_2	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
HF/	E(HF)	−3418331.73	−621217.20	−4039594.56	−4039595.30	−4039563.81
3-21G*	ZPEC			5.82	4.50	1.98
	ΔE(HF)			−45.62	−46.36	−14.87
	$\Delta E(HF)_C$			5.19	−3.56	0.20
	ΔE_D			−38.20	−23.70	−7.17
	$\Delta E_{C,ZPEC}$			−27.19	−22.76	−4.99

为探讨分子间相互作用的本质，对 PETN、CH_2F_2 和 PETN + CH_2F_2 进行了 HF/3-21G* 水平的自然键轨道分析，表 4.28 列举的是电子供体(donor)轨道 i、电子受体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E。由表 4.28 并结合图 4.6 可知，构型Ⅴ和Ⅵ相互作用的原子较多，没有较为突出的作用点；但是Ⅴ中 LP(1)F(31)对 C(4)—H(26)的 σ 反键轨道、LP(1)F(32)对 C(2)—H(23)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 0.99 和 1.14 $kJ\cdot mol^{-1}$，仍是比其他数值大。Ⅵ中 LP(2)F(31)对 C(2)—H(23)的 σ 反键轨道、LP(2)F(32)对 C(3)—H(25)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 1.00 和 0.99 $kJ\cdot mol^{-1}$，也是比其他数值大。而构型Ⅶ的 LP(2)O(9)对 BD*(1)C(30)—H(39)的 σ 反键轨道的稳定化能为 2.40 $kJ\cdot mol^{-1}$，说明Ⅶ主要是通过 O(9)的孤对电子和 C(30)—H(33)的反键轨道之间进行的。

表 4.28　HF/3-21G* 水平 PETN + CH_2F_2 的相互作用部分的自然键轨道分析[①]

混合体	给体 NBO(i)	受体 NBO(j)	$E/kJ\cdot mol^{-1}$
Ⅴ	BD (1) N(7)—O(9)	BD*(1) C(30)—F(32)	0.11
	BD (2) N(7)—O(9)	BD*(1) C(30)—F(32)	0.07
	BD (2) N(7)—O(9)	BD*(1) C(30)—H(33)	0.06
	BD (1) N(19)—O(20)	BD*(1) C(30)—F(31)	0.10
	BD (1) N(19)—O(20)	BD*(1) C(30)—H(33)	0.05
	BD (2) N(19)—O(20)	BD*(1) C(30)—F(31)	0.07
	BD (2) N(19)—O(20)	BD*(1) C(30)—H(33)	0.06
	BD (2) N(19)—O(20)	BD*(1) C(30)—H(34)	0.06
	LP (1) O(9)	BD*(1) C(30)—H(34)	0.07
	LP (2) O(18)	BD*(1) C(30)—F(31)	0.05
	LP (1) O(20)	BD*(1) C(30)—H(33)	0.18
	BD*(2) N(19)—O(20)	BD*(1) C(30)—H(33)	0.10
	BD*(1) N(19)—O(21)	BD*(1) C(30)—F(31)	0.10
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(4)—O(18)	0.08
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(4)—H(26)	0.99
	LP (1) F(31)	BD*(1) N(19)—O(20)	0.09
	LP (1) F(31)	BD*(2) N(19)—O(20)	0.08
	LP (1) F(31)	BD*(1) N(19)—O(21)	0.05
	LP (2) F(31)	BD*(1) O(18)—N(19)	0.07

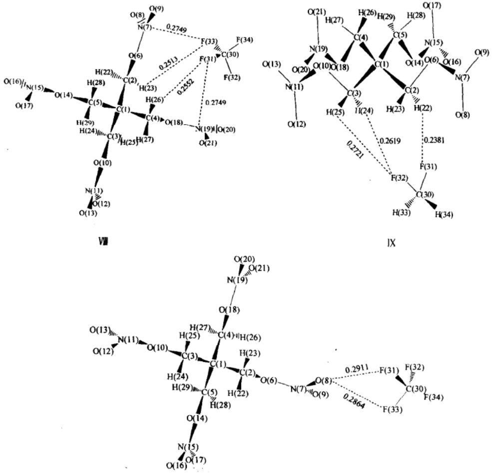
续表

混合体	给体 NBO(*i*)	受体 NBO(*j*)	E/kJ·mol^{-1}
	LP (2) F(31)	BD*(1) N(19)—O(20)	0.42
	LP (2) F(31)	BD*(2) N(19)—O(20)	0.14
	LP (2) F(31)	BD*(1) N(19)—O(21)	0.21
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(4)—O(18)	0.15
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(4)—H(26)	0.52
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(4)—H(27)	0.08
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)—O(6)	0.07
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)—H(23)	1.14
	LP (1) F(32)	BD*(1) N(7)—O(9)	0.14
	LP (1) F(32)	BD*(2) N(7)—O(9)	0.09
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(2)—H(23)	0.06
	LP (2) F(32)	BD*(1) O(6)—N(7)	0.06
	LP (2) F(32)	BD*(1) N(7)—O(9)	0.44
	LP (2) F(32)	BD*(2) N(7)—O(9)	0.13
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)—O(6)	0.16
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)—H(22)	0.08
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)—H(23)	0.65
	LP (3) F(32)	BD*(1) N(7)—O(9)	0.10
	LP (3) F(32)	BD*(2) N(7)—O(9)	0.06
Ⅵ	LP (1) F(31)	BD*(1) C(2)—O(6)	0.08
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(2)—H(22)	0.68
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(3)—O(10)	0.07
	LP (1) F(31)	BD*(1) C(3)—H(24)	0.67
	LP (2) F(31)	BD*(1) C(2)—H(22)	0.18
	LP (2) F(31)	BD*(1) C(3)—O(10)	0.14
	LP (2) F(31)	BD*(1) C(3)—H(24)	1.00
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(2)—O(6)	0.37
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(2)—H(22)	0.57
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(3)—O(10)	0.35
	LP (3) F(31)	BD*(1) C(3)—H(24)	0.47
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)—O(6)	0.09
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(2)—H(23)	0.67
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(3)—O(10)	0.07
	LP (1) F(32)	BD*(1) C(3)—H(25)	0.67
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(2)—H(23)	0.18
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(3)—O(10)	0.14
	LP (2) F(32)	BD*(1) C(3)—H(25)	0.99
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)—O(6)	0.38
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(2)—H(23)	0.55
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(3)—O(10)	0.36
	LP (3) F(32)	BD*(1) C(3)—H(25)	0.46
Ⅶ	LP (1) O(8)	BD*(1) C(30)—H(33)	0.15
	LP (2) O(8)	BD*(1) C(30)—H(33)	0.65
	LP (1) O(9)	BD*(1) C(30)—H(33)	0.60
	LP (2) O(9)	BD*(1) C(30)—H(33)	2.40

① 见表 4.5 注。

4.5.3 太安和四氟甲烷的相互作用

PETN 和 PETN + CF_4 的 HF/3-21G* 的全优化构型示于图 4.7，全优化几何参数列于表 4.29。由表 4.29 可见，与单体分子 Ⅰ 相比，Ⅹ 的 $r_{7\text{-}6}$(即 O(7)—N(6)键)缩短 0.4 pm，Ⅸ 的 $r_{8\text{-}7}$(即 N(8)—O(7)键)缩短 0.4 pm，$r_{9\text{-}7}$(即 N(9)—O(7)键)增加 0.2 pm，其他键长变化不明显。与 CF_4 单体分子相比，超分子 Ⅷ、Ⅸ 和 Ⅹ 中的 C—F 键均有所缩短，例如：Ⅷ 的 $r_{31\text{-}30}$、$r_{32\text{-}30}$、$r_{33\text{-}30}$ 和 $r_{34\text{-}30}$ 分别缩短 3.6，3.5，4.6 和 4.6 pm，变化较为明显。与单体分子的键角和二面角相比，二聚体的键角和二面角变化甚微，只有 Ⅷ 的 $\varphi_{8\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$ 和 $\varphi_{21\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$ 分别增加 9.77° 和 9.04°。由此可见，双分子相互作用对各单体的键角扭曲和内旋转影响很小。参见图 4.7，构型



Ⅹ

图 4.7　PETN + CF_4 的原子编号和分子间距离(单位：nm)

Ⅷ、Ⅸ和Ⅹ的最短分子间距分别为 0.2513、0.2381 和 0.2864 nm。

表 4.29　PETN、CF_4 和 PETN + CF_4 的 HF/3-21G* 全优化几何参数①

几何参数	PETN	CF_4	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ
$r_{2\text{-}1}$	0.1530		0.1529	0.1528	0.1529
$r_{3\text{-}1}$	0.1530		0.1530	0.1530	0.1530
$r_{4\text{-}1}$	0.1530		0.1529	0.1530	0.1530
$r_{5\text{-}1}$	0.1530		0.1530	0.1529	0.1530
$r_{6\text{-}2}$	0.1471		0.1471	0.1472	0.1473
$r_{7\text{-}6}$	0.1409		0.1410	0.1408	0.1405
$r_{8\text{-}7}$	0.1233		0.1229	0.1234	0.1234
$r_{9\text{-}7}$	0.1214		0.1216	0.1213	0.1214
$r_{10\text{-}3}$	0.1471		0.1471	0.1472	0.1471
$r_{11\text{-}10}$	0.1409		0.1408	0.1407	0.1409
$r_{12\text{-}11}$	0.1233		0.1233	0.1233	0.1233
$r_{13\text{-}11}$	0.1214		0.1214	0.1214	0.1214
$r_{14\text{-}5}$	0.1471		0.1471	0.1472	0.1471
$r_{15\text{-}14}$	0.1409		0.1409	0.1408	0.1409
$r_{16\text{-}15}$	0.1214		0.1214	0.1214	0.1214
$r_{17\text{-}15}$	0.1233		0.1233	0.1233	0.1233
$r_{18\text{-}4}$	0.1471		0.1471	0.1471	0.1471
$r_{19\text{-}18}$	0.1409		0.1410	0.1408	0.1409
$r_{20\text{-}19}$	0.1214		0.1216	0.1214	0.1214
$r_{21\text{-}19}$	0.1233		0.1229	0.1233	0.1233
$r_{22\text{-}2}$	0.1074		0.1073	0.1071	0.1074
$r_{23\text{-}2}$	0.1074		0.1074	0.1073	0.1074
$r_{24\text{-}3}$	0.1074		0.1074	0.1072	0.1074
$r_{25\text{-}3}$	0.1074		0.1074	0.1073	0.1074
$r_{26\text{-}4}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
$r_{27\text{-}4}$	0.1074		0.1073	0.1074	0.1074
$r_{28\text{-}5}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
$r_{29\text{-}5}$	0.1074		0.1074	0.1074	0.1074
$r_{31\text{-}30}$		0.1366	0.1330	0.1328	0.1324
$r_{32\text{-}30}$		0.1366	0.1331	0.1336	0.1323
$r_{33\text{-}30}$		0.1366	0.1320	0.1319	0.1325
$r_{34\text{-}30}$		0.1366	0.1320	0.1320	0.1328
$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}$	107.46		107.29	107.67	107.45
$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	110.49		111.11	110.45	110.44
$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	110.49		110.35	110.40	110.53
$\theta_{6\text{-}2\text{-}1}$	103.83		104.05	104.05	103.79
$\theta_{7\text{-}6\text{-}2}$	113.56		113.45	113.16	113.58
$\theta_{8\text{-}7\text{-}6}$	116.26		116.60	116.28	116.49
$\theta_{9\text{-}7\text{-}6}$	113.97		113.66	114.11	114.28

续表

几何参数	PETN	CF_4	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ
$\theta_{10\text{-}3\text{-}1}$	103.83		103.92	103.64	103.80
$\theta_{11\text{-}10\text{-}3}$	113.56		113.56	113.61	113.56
$\theta_{12\text{-}11\text{-}10}$	116.26		116.26	116.32	116.25
$\theta_{13\text{-}11\text{-}10}$	113.97		113.99	114.00	113.96
$\theta_{14\text{-}5\text{-}1}$	103.83		103.92	103.78	103.81
$\theta_{15\text{-}14\text{-}5}$	113.55		113.57	113.57	113.55
$\theta_{16\text{-}15\text{-}14}$	113.97		113.98	113.98	113.97
$\theta_{17\text{-}15\text{-}14}$	116.26		116.26	116.29	116.25
$\theta_{18\text{-}4\text{-}1}$	103.83		104.10	103.83	103.80
$\theta_{19\text{-}18\text{-}4}$	113.56		113.46	113.57	113.58
$\theta_{20\text{-}19\text{-}18}$	113.97		113.62	113.98	113.97
$\theta_{21\text{-}19\text{-}18}$	116.26		116.63	116.30	116.25
$\theta_{22\text{-}2\text{-}1}$	111.80		111.56	112.06	111.89
$\theta_{23\text{-}2\text{-}1}$	111.80		112.07	111.68	111.82
$\theta_{24\text{-}3\text{-}1}$	111.80		111.81	111.96	111.80
$\theta_{25\text{-}3\text{-}1}$	111.80		111.75	111.93	111.81
$\theta_{26\text{-}4\text{-}1}$	111.80		112.07	111.83	111.82
$\theta_{27\text{-}4\text{-}1}$	111.80		111.54	111.82	111.80
$\theta_{28\text{-}5\text{-}1}$	111.80		111.77	111.80	111.83
$\theta_{29\text{-}5\text{-}1}$	111.80		111.80	111.88	111.78
$\theta_{32\text{-}30\text{-}31}$		109.47	108.63	108.10	109.67
$\theta_{33\text{-}30\text{-}31}$		109.47	109.58	110.05	109.88
$\theta_{34\text{-}30\text{-}31}$		109.47	109.51	109.80	109.18
$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	120.61		120.70	120.64	120.56
$\varphi_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	−120.61		239.57	239.30	239.39
$\varphi_{6\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	180.00		180.45	180.71	179.68
$\varphi_{7\text{-}6\text{-}2\text{-}1}$	179.97		184.60	180.00	178.86
$\varphi_{8\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	0.03		9.80	359.55	359.10
$\varphi_{9\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	−179.97		189.90	179.68	179.22
$\varphi_{10\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	180.00		180.45	180.00	180.00
$\varphi_{11\text{-}10\text{-}3\text{-}1}$	179.97		180.00	179.37	180.00
$\varphi_{12\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	0.02		0.00	0.00	0.00
$\varphi_{13\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	−179.98		180.00	180.00	180.00
$\varphi_{14\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	59.40		59.39	59.92	59.36
$\varphi_{15\text{-}14\text{-}5\text{-}1}$	−179.98		180.00	180.00	180.00
$\varphi_{16\text{-}15\text{-}14\text{-}5}$	179.99		180.32	180.32	180.00
$\varphi_{17\text{-}15\text{-}14\text{-}5}$	−0.01		0.32	0.32	0.00
$\varphi_{18\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	−59.40		300.68	300.68	300.73
$\varphi_{19\text{-}18\text{-}4\text{-}1}$	−179.97		185.57	180.00	180.00
$\varphi_{20\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$	179.98		189.17	180.00	180.00
$\varphi_{21\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$	−0.03		9.01	0.00	0.00

续表

几何参数	PETN	CF_4	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ
$\varphi_{22\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	62.60		62.92	63.32	62.49
$\varphi_{23\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	-62.70		297.09	298.10	297.03
$\varphi_{24\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	-62.70		297.82	297.67	297.23
$\varphi_{25\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	62.60		63.03	62.75	62.54
$\varphi_{26\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	58.00		57.35	58.00	58.09
$\varphi_{27\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	-176.70		183.18	183.34	183.38
$\varphi_{28\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	-57.00		301.98	302.60	302.00
$\varphi_{29\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	176.70		176.76	177.24	176.71
$\varphi_{33\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$		120.00	240.42	240.65	239.21
$\varphi_{34\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$		120.00	119.57	119.09	119.68
分子间部分					
$r_{30\text{-}1}$			0.4787	0.4589	0.189
$\theta_{30\text{-}1\text{-}2}$			55.54	44.92	18.81
$\theta_{31\text{-}30\text{-}1}$			54.71	71.17	74.89
$\varphi_{30\text{-}12\text{-}6}$			299.89	163.74	15.48
$\varphi_{31\text{-}30\text{-}12}$			155.54	293.48	338.33
$\varphi_{32\text{-}30\text{-}31\text{-}1}$			2.70	4.37	82.59

①键长单位为 nm,键角和二面角单位为°。

表 4.30 列出 HF/3-21G* 水平上 PETN、CF_4 和 PETN + CF_4 的自然原子电荷分析结果。由表 4.30 和图 4.7 可见,混合体中两个子体系的电荷分布发生了变化。构型Ⅷ中 PETN 子体系的 O(9)和 O(20)分别得到 0.012 和 0.012 e 的电荷,而 O(8)和 O(21)分别失去 0.008 和 0.008 e 的电荷;CH_2F_2 子体系的 F(32)得到 0.009 e,而 F(31)、F(31)和 F(34)则分别失去 0.008、0.010 和 0.010 e。电荷传递的净结果使 PETN 子体系带有 0.007 e 的负电荷。类似分析可知,Ⅸ的 PETN 子体系带有 -0.014 e 的电荷。构型Ⅹ与单体 PETN 相比,Ⅹ的 PETN 子体系 的电荷分布变化较小,O(6)失去 0.003 e 的电荷,O(8)和 O(9)分别得到 0.004 和 0.002 e 的电荷;CH_2F_2 子体系的 F(34)得到 0.004 e,电荷传递的净结果使 PETN 子体系带有 0.002 e 的正电荷。由此可见,三种构型的子体系间存在微弱的电荷转移。

表 4.31 列出 HF/3-21G* 全优化构型下的 HF 能量、零点校正能(ZPEC)和分子间相互作用能以及由(1.15)式求得的色散能。由表 4.31 可见,在 HF/3-21G* 水平上,经 BSSE 校正后的 HF 相互作用能较小,甚至出现了负值,而经验公式求得的色散能数值较大。因此对于中等体系,色散能校正是必要的。计算求得的Ⅷ的色散能最大。经 BSSE, ZPE 和色散能校正,HF/3-21G* 水平上,PETN + CF_4 的最大结合能为 13.77 $kJ\cdot mol^{-1}$。

表 4.30　PETN、CF_4 和 PETN + CF_4 的 HF/3-21G* 的自然原子电荷(e)

原子	PETN	CF_4	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ
C(1)	-0.195		-0.195	-0.195	-0.195
C(2)	-0.089		-0.091	-0.091	-0.089
C(3)	-0.089		-0.089	-0.087	-0.089
C(4)	-0.089		-0.091	-0.089	-0.089
C(5)	-0.089		-0.089	-0.089	-0.089
O(6)	-0.413		-0.415	-0.413	-0.410
N(7)	0.746		0.747	0.746	0.746
O(8)	-0.391		-0.383	-0.397	-0.385
O(9)	-0.323		-0.335	-0.322	-0.324
O(10)	-0.413		-0.413	-0.415	-0.414
N(11)	0.746		0.745	0.746	0.746
O(12)	-0.391		-0.392	-0.392	-0.391
O(13)	-0.323		-0.323	-0.325	-0.323
O(14)	-0.413		-0.413	-0.413	-0.414
N(15)	0.746		0.746	0.746	0.746
O(16)	-0.323		-0.323	-0.324	-0.323
O(17)	-0.391		-0.392	-0.391	-0.391
O(18)	-0.413		-0.415	-0.412	-0.414
N(19)	0.746		0.747	0.746	0.746
O(20)	-0.323		-0.334	-0.324	-0.323
O(21)	-0.391		-0.383	-0.392	-0.391
H(22)	0.260		0.263	0.256	0.260
H(23)	0.260		0.259	0.260	0.262
H(24)	0.260		0.260	0.258	0.260
H(25)	0.260		0.259	0.262	0.260
H(26)	0.260		0.259	0.260	0.260
H(27)	0.260		0.264	0.260	0.261
H(28)	0.260		0.259	0.260	0.260
H(29)	0.260		0.260	0.260	0.260
C(30)		1.469	1.472	1.472	1.468
F(31)		-0.367	-0.375	-0.364	-0.365
F(32)		-0.367	-0.376	-0.380	-0.365
F(33)		-0.367	-0.357	-0.356	-0.369
F(34)		-0.367	-0.357	-0.358	-0.371

表 4.31　总能量、零点能和相互作用能($kJ \cdot mol^{-1}$)

基集		CF_4	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ
HF/3-21G*	E(HF)	-621217.20	-4555964.98	-4555966.65	-4555956.65
	ZPEC		2.37	2.64	1.23
	ΔE(HF)		-13.76	-15.44	-5.44
	$\Delta E(\mathrm{HF})_C$		12.29	6.77	5.44
	ΔE_D		-28.43	-17.53	-10.74
	$\Delta E_{C,ZPEC}$		-13.77	-8.12	-4.07

表 4.32　HF/3-21G* 水平 PETN + CF_4 的相互作用部分的自然键轨道分析①

混合体	供体 NBO(i)	受体 NBO(j)	E/kJ·mol^{-1}
Ⅷ	BD(1)N(7)—O(9)	BD*(1)C(30)—F(32)	0.29
	BD(1)N(19)—O(20)	BD*(1)C(30)—F(31)	0.33
	LP(2)O(18)	BD*(1)C(30)—F(31)	0.25
	LP(1)F(31)	BD*(1)C(4)—H(26)	1.25
	LP(1)F(31)	BD*(1)N(19)—O(20)	0.59
	LP(2)F(31)	BD*(1)N(19)—O(20)	1.38
	LP(3)F(31)	BD*(1)C(4)—O(18)	0.33
	LP(3)F(31)	BD*(1)C(4)—H(26)	0.71
	LP(3)F(31)	BD*(1)N(19)—O(20)	0.38
	LP(1)F(32)	BD*(1)C(2)—H(23)	1.55
	LP(1)F(32)	BD*(1)N(7)—O(9)	0.63
	LP(2)F(32)	BD*(1)C(2)—H(23)	0.25
	LP(2)F(32)	BD*(1)N(7)—O(9)	1.38
	LP(3)F(32)	BD*(1)C(2)—O(6)	0.33
	LP(3)F(32)	BD*(1)C(2)—H(23)	0.84
	LP(3)F(32)	BD*(1)N(7)—O(9)	0.33
Ⅸ	LP(1)F(31)	BD*(1)C(2)—H(22)	2.34
	LP(3)F(31)	BD*(1)C(2)—H(22)	6.27
	LP(1)F(32)	BD*(1)C(2)—O(6)	0.96
	LP(1)F(32)	BD*(1)C(3)—O(10)	1.21
	LP(2)F(32)	BD*(1)C(2)—O(6)	0.21
	LP(2)F(32)	BD*(1)C(2)—H(23)	0.29
	LP(2)F(32)	BD*(1)C(3)—H(24)	0.42
	LP(3)F(32)	BD*(1)C(2)—O(6)	2.17
	LP(3)F(32)	BD*(1)C(2)—H(22)	0.25
	LP(3)F(32)	BD*(1)C(3)—O(10)	0.71
	BD*(1)C(30)—F(31)	BD*(1)C(2)—H(22)	0.59
	BD*(1)C(30)—F(32)	BD*(1)C(2)—O(6)	2.22
	BD*(1)C(30)—F(32)	BD*(1)C(3)—O(10)	2.55
Ⅹ	LP(2)O(8)	BD*(1)C(30)—F(31)	0.67
	LP(2)O(8)	BD*(1)C(30)—F(33)	0.59
	LP(2)O(8)	BD*(1)C(30)—F(34)	0.46
	LP(2)O(9)	BD*(1)C(30)—F(32)	0.59
	LP(2)O(9)	BD*(1)C(30)—F(33)	0.46
	LP(2)O(9)	BD*(1)C(30)—F(34)	0.33

①见表 4.5 注。

为探讨分子间相互作用的本质，对 PETN、CF_4 和 PETN + CF_4 进行了 HF/3-21G* 水平的自然键轨道分析，表 4.32 列举的是电子供体(donor)轨道 i、电子受

体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E。由表 4.32 并结合图 4.7 可知,构型Ⅷ和Ⅸ相互作用的原子较多,没有较为突出的作用点;Ⅷ中 LP(1)F(31)对 C(4)—H(26)的 σ 反键轨道、LP(2)F(31)对 N(19)—O(20)的 σ 反键轨道、LP(1)F(32)对 C(2)—H(23)的 σ 反键轨道以及 LP(2)F(32)对 N(7)—O(9)的 σ 反键轨道的稳定化能分别为 1.25、1.38、1.55 和 1.38 kJ·mol^{-1},仍是比其他数值大。而Ⅸ中 LP(2)F(31)对 C(2)—H(22)的 σ 反键轨道的稳定化能为 6.27 kJ·mol^{-1},也是比其他数值大。构型Ⅹ主要是通过 O(8)和 O(9)的孤对电子和相邻的 C—F 键的反键轨道之间相互作用的。

4.5.4　太安和聚乙烯的相互作用

为模拟高聚物黏结炸药(PBX)中的分子间相互作用,进行了 PETN 与高聚物链[包括$-\!\!(CH_2CH_2)\!\!-_n$、$-\!\!(CF_2CH_2)\!\!-_n$、$-\!\!(CF_2CF_2)\!\!-_n$ 和$-\!\!(CF_2CFCl)\!\!-_n$($n = 1\sim5$)]相互作用的 PM3 近似计算,高聚物的端基用 H 原子饱和。显然,n 取值越大,与实际线性高聚物链越接近。但随 n 值增大,所需机时也越多,耗费很大,且为计算机容量和速度所不允许。另外,从化学直觉看,随 n 值增大,相互作用部分的原子数在增大,但当 n 取足够大时,相互作用部分的原子数目也就固定了。从以下计算结果看均是在 $n = 3$ 时取得最大值。

为节省篇幅,选择优化所得 PETN + $-\!\!(CH_2CH_2)\!\!-_n$($n = 3$)构型中能量最低的一种绘于图 4.8,相应的几何参数列于表 4.33。

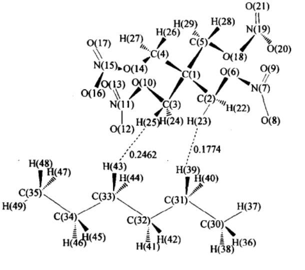


图 4.8　PETN + 正己烷的原子编号和分子间距离(单位:nm)

表 4.33 PETN + 正己烷的 PM3 全优化几何结果①

几何参数	PETN + 正己烷	几何参数	PETN + 正己烷	几何参数	PETN + 正己烷
$r_{2\text{-}1}$	0.1550	$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}$	105.64	$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	121.12
$r_{3\text{-}1}$	0.1551	$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	111.90	$\varphi_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	238.66
$r_{4\text{-}1}$	0.1551	$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	111.03	$\varphi_{6\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	185.06
$r_{5\text{-}1}$	0.1551	$\theta_{6\text{-}2\text{-}1}$	108.17	$\varphi_{7\text{-}6\text{-}2\text{-}1}$	183.27
$r_{6\text{-}2}$	0.1402	$\theta_{7\text{-}6\text{-}2}$	117.67	$\varphi_{8\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	1.34
$r_{7\text{-}6}$	0.1538	$\theta_{8\text{-}7\text{-}6}$	117.61	$\varphi_{9\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	181.90
$r_{8\text{-}7}$	0.1191	$\theta_{9\text{-}7\text{-}6}$	107.73	$\varphi_{10\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	183.07
$r_{9\text{-}7}$	0.1185	$\theta_{10\text{-}3\text{-}1}$	108.11	$\varphi_{11\text{-}10\text{-}3\text{-}1}$	175.06
$r_{10\text{-}3}$	0.1402	$\theta_{11\text{-}10\text{-}3}$	117.23	$\varphi_{12\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	1.85
$r_{11\text{-}10}$	0.1531	$\theta_{12\text{-}11\text{-}10}$	118.06	$\varphi_{13\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	182.37
$r_{12\text{-}11}$	0.1191	$\theta_{13\text{-}11\text{-}10}$	107.33	$\varphi_{14\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	303.66
$r_{13\text{-}11}$	0.1185	$\theta_{14\text{-}4\text{-}1}$	108.39	$\varphi_{15\text{-}14\text{-}4\text{-}1}$	172.88
$r_{14\text{-}4}$	0.1402	$\theta_{15\text{-}14\text{-}4}$	117.46	$\varphi_{16\text{-}15\text{-}14\text{-}13}$	182.51
$r_{15\text{-}14}$	0.1541	$\theta_{16\text{-}15\text{-}14}$	107.73	$\varphi_{17\text{-}15\text{-}14\text{-}13}$	3.13
$r_{16\text{-}15}$	0.1185	$\theta_{17\text{-}15\text{-}14}$	117.59	$\varphi_{18\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	61.25
$r_{17\text{-}15}$	0.1191	$\theta_{18\text{-}5\text{-}1}$	108.31	$\varphi_{19\text{-}18\text{-}5\text{-}1}$	177.70
$r_{18\text{-}5}$	0.1402	$\theta_{19\text{-}18\text{-}5}$	117.53	$\varphi_{20\text{-}19\text{-}18\text{-}5}$	181.73
$r_{19\text{-}18}$	0.1541	$\theta_{20\text{-}19\text{-}18}$	107.73	$\varphi_{21\text{-}19\text{-}18\text{-}5}$	2.33
$r_{20\text{-}19}$	0.1184	$\theta_{21\text{-}19\text{-}18}$	117.50	$\varphi_{22\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	68.70
$r_{21\text{-}19}$	0.1191	$\theta_{22\text{-}2\text{-}1}$	110.30	$\varphi_{23\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	301.56
$r_{22\text{-}2}$	0.1109	$\theta_{23\text{-}2\text{-}1}$	110.58	$\varphi_{24\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	302.75
$r_{23\text{-}2}$	0.1116	$\theta_{24\text{-}3\text{-}1}$	110.33	$\varphi_{25\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	63.20
$r_{24\text{-}3}$	0.1109	$\theta_{25\text{-}3\text{-}1}$	110.65	$\varphi_{26\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	60.12
$r_{25\text{-}3}$	0.1112	$\theta_{26\text{-}4\text{-}1}$	110.27	$\varphi_{27\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	187.08
$r_{26\text{-}4}$	0.1109	$\theta_{27\text{-}4\text{-}1}$	110.48	$\varphi_{28\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	304.78
$r_{27\text{-}4}$	0.1108	$\theta_{28\text{-}5\text{-}1}$	110.37	$\varphi_{29\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	177.74
$r_{28\text{-}5}$	0.1108	$\theta_{29\text{-}5\text{-}1}$	110.41	$\varphi_{30\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	195.82
$r_{29\text{-}5}$	0.1108	$\theta_{30\text{-}1\text{-}2}$	40.81	$\varphi_{31\text{-}30\text{-}1\text{-}2}$	147.00
$r_{30\text{-}1}$	0.5417	$\theta_{31\text{-}30\text{-}1}$	40.83	$\varphi_{32\text{-}31\text{-}30\text{-}1}$	198.46
$r_{31\text{-}30}$	0.1511	$\theta_{32\text{-}31\text{-}30}$	111.63	$\varphi_{33\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	180.84
$r_{32\text{-}31}$	0.152	$\theta_{33\text{-}32\text{-}31}$	111.37	$\varphi_{34\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	180.00
$r_{33\text{-}32}$	0.152	$\theta_{34\text{-}33\text{-}32}$	111.36	$\varphi_{35\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	180.32
$r_{34\text{-}33}$	0.152	$\theta_{35\text{-}34\text{-}33}$	111.53	$\varphi_{36\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	300.65
$r_{35\text{-}34}$	0.1512	$\theta_{36\text{-}35\text{-}34}$	111.61	$\varphi_{37\text{-}36\text{-}35\text{-}34}$	180.71
$r_{36\text{-}35}$	0.1098	$\theta_{37\text{-}36\text{-}35}$	111.28	$\varphi_{38\text{-}37\text{-}36\text{-}35}$	60.67
$r_{37\text{-}36}$	0.1097	$\theta_{38\text{-}37\text{-}36}$	111.60	$\varphi_{39\text{-}38\text{-}37\text{-}36}$	62.98
$r_{38\text{-}37}$	0.1098	$\theta_{39\text{-}38\text{-}37}$	109.98	$\varphi_{40\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	178.24
$r_{39\text{-}38}$	0.1115	$\theta_{40\text{-}30\text{-}31}$	110.13	$\varphi_{41\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	58.60
$r_{40\text{-}30}$	0.111	$\theta_{41\text{-}30\text{-}31}$	109.89	$\varphi_{42\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	302.92
$r_{41\text{-}30}$	0.1109	$\theta_{42\text{-}30\text{-}31}$	109.82	$\varphi_{43\text{-}31\text{-}30\text{-}40}$	302.22
$r_{42\text{-}30}$	0.1109	$\theta_{43\text{-}31\text{-}30}$	109.98	$\varphi_{44\text{-}31\text{-}30\text{-}40}$	57.96
$r_{43\text{-}31}$	0.111	$\theta_{44\text{-}31\text{-}30}$	109.94	$\varphi_{45\text{-}32\text{-}31\text{-}40}$	58.12
$r_{44\text{-}31}$	0.1109	$\theta_{45\text{-}32\text{-}31}$	109.82	$\varphi_{46\text{-}32\text{-}31\text{-}40}$	302.43
$r_{45\text{-}32}$	0.1108	$\theta_{46\text{-}32\text{-}31}$	109.84	$\varphi_{47\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	60.04
$r_{46\text{-}32}$	0.1108	$\theta_{47\text{-}33\text{-}32}$	111.67	$\varphi_{48\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	299.91
$r_{47\text{-}33}$	0.1098	$\theta_{48\text{-}33\text{-}32}$	111.64	$\varphi_{49\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	180.00
$r_{48\text{-}33}$	0.1098	$\theta_{49\text{-}34\text{-}33}$	111.26		
$r_{49\text{-}34}$	0.1097				

①键长单位为 nm, 键角、二面角单位为°。

表 4.34 列出由 PM3 法计算所得 PETN、正己烷和 PETN + 正己烷的 Mulliken 原子电荷。由表 4.34 可见，PETN 与正己烷作用后，PETN 与正己烷的原子 Mulliken 电荷发生了变化。对子体系 PETN，C(2)、C(3)和 O(6)分别得到 0.007、0.010 和 0.010 e，H(22)和 H(23)分别失去 0.007 和 0.006 e；对子体系正己烷，C(33)和 H(39)分别得到 0.008 和 0.007 e。

表 4.34　PM3 法计算的 PETN、正己烷和 PETN + 正己烷的 Mulliken 原子电荷(e)

原子	PETN		原子	Hexane	
	孤立分子	PETN + 正己烷		孤立分子	PETN + 正己烷
C(1)	-0.081	-0.086	C(30)	-0.305	-0.307
C(2)	-0.049	-0.056	C(31)	-0.235	-0.234
C(3)	-0.049	-0.059	C(32)	-0.239	-0.238
C(4)	-0.049	-0.048	C(33)	-0.239	-0.247
C(5)	-0.049	-0.048	C(34)	-0.235	-0.233
O(6)	-0.475	-0.485	C(35)	-0.305	-0.304
N(7)	1.363	1.361	H(36)	0.103	0.107
O(8)	-0.565	-0.564	H(37)	0.103	0.108
O(9)	-0.523	-0.521	H(38)	0.103	0.106
O(10)	-0.475	-0.472	H(39)	0.116	0.103
N(11)	1.363	1.361	H(40)	0.116	0.115
O(12)	-0.565	-0.565	H(41)	0.119	0.122
O(13)	-0.523	-0.524	H(42)	0.119	0.122
O(14)	-0.475	-0.484	H(43)	0.119	0.123
N(15)	1.362	1.361	H(44)	0.119	0.118
O(16)	-0.523	-0.521	H(45)	0.116	0.120
O(17)	-0.565	-0.563	H(46)	0.116	0.117
O(18)	-0.475	-0.487	H(47)	0.103	0.099
N(19)	1.363	1.361	H(48)	0.103	0.103
O(20)	-0.523	-0.520	H(49)	0.103	0.105
O(21)	-0.565	-0.563			
H(22)	0.135	0.142			
H(23)	0.135	0.141			
H(24)	0.135	0.136			
H(25)	0.135	0.141			
H(26)	0.135	0.140			
H(27)	0.135	0.139			
H(28)	0.135	0.137			
H(29)	0.135	0.139			

表 4.35 列出 PETN 和$\leftarrow CH_2CH_2 \rightarrow_n$($n = 1, 2, 3, 4, 5$)的总能量、色散能校正和相互作用能。由表 4.35 可见，随 n 由 1 增至 5 时，太安和聚乙烯的分子间相互作用能先逐渐增大又逐渐减小，以 $n = 3$ 时的结合能最大(为 50.56 $kJ \cdot mol^{-1}$)。

从表 4.35 可见,色散能校正值均大于 PM3 方法计算的 ΔE(PM3),约占 ΔE 的 60%左右。由此可见,对于大分子的分子间相互作用色散能校正是十分必要的。

表 4.35 PETN + $\leftarrow CH_2CH_2 \rightarrow_n$ (n = 1, 2, 3, 4, 5)的总能量、色散能校正和相互作用能的 PM3 计算结果($kJ \cdot mol^{-1}$)

结构	E(PM3)	ΔE(PM3)	E^D	ΔE
PETN	-402.3			
乙烷 (n=1)	-76.02			
正丁烷 (n=2)	-121.88			
正己烷 (n=3)	-167.39			
正辛烷 (n=4)	-212.90			
正癸烷 (n=5)	-258.41			
PETN + 乙烷	-494.42	-16.11	-25.54	-41.65
PETN + 正丁烷	-551.53	-27.34	-18.71	-46.05
PETN + 正己烷	-581.24	-21.55	-29.01	-50.56
PETN + 正辛烷	-639.78	-24.58	-25.48	-50.07
PETN + 正癸烷	-682.66	-21.95	-27.49	-49.44

4.5.5 太安和聚偏氟乙烯的相互作用

选择优化所得 PETN + $\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$ 的构型中能量最低(n = 3)的一种绘于图 4.9,即 PETN + 1,1,3,3,5,5-六氟己烷,其相应的几何参数列于表 4.36。

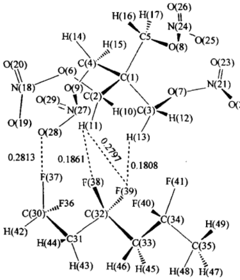


图 4.9 PETN + 1,1,3,3,5,5-六氟己烷的原子编号和分子间距离(单位:nm)

表 4.36　PETN + 1,1,3,3,5,5-六氟己烷的 PM3 全优化几何①

几何参数		几何参数		几何参数	
$r_{2\text{-}1}$	0.1552	$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}$	105.41	$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	122.39
$r_{3\text{-}1}$	0.1550	$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	112.75	$\varphi_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	238.66
$r_{4\text{-}1}$	0.1550	$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	110.41	$\varphi_{6\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	189.18
$r_{5\text{-}1}$	0.1554	$\theta_{6\text{-}2\text{-}1}$	112.50	$\varphi_{7\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	171.03
$r_{6\text{-}2}$	0.1400	$\theta_{7\text{-}3\text{-}1}$	112.66	$\varphi_{8\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	72.95
$r_{7\text{-}3}$	0.1399	$\theta_{8\text{-}5\text{-}1}$	112.93	$\varphi_{9\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	304.51
$r_{8\text{-}5}$	0.1401	$\theta_{9\text{-}4\text{-}1}$	111.91	$\varphi_{10\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	74.91
$r_{9\text{-}4}$	0.1403	$\theta_{10\text{-}2\text{-}1}$	109.99	$\varphi_{11\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	317.91
$r_{10\text{-}2}$	0.1106	$\theta_{11\text{-}2\text{-}1}$	111.45	$\varphi_{12\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	298.47
$r_{11\text{-}2}$	0.1125	$\theta_{12\text{-}3\text{-}1}$	110.30	$\varphi_{13\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	55.52
$r_{12\text{-}3}$	0.1110	$\theta_{13\text{-}3\text{-}1}$	111.24	$\varphi_{14\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	60.25
$r_{13\text{-}3}$	0.1122	$\theta_{14\text{-}4\text{-}1}$	110.35	$\varphi_{15\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	178.10
$r_{14\text{-}4}$	0.1108	$\theta_{15\text{-}4\text{-}1}$	109.61	$\varphi_{16\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	305.22
$r_{15\text{-}4}$	0.1111	$\theta_{16\text{-}5\text{-}1}$	110.00	$\varphi_{17\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	186.70
$r_{16\text{-}5}$	0.1110	$\theta_{17\text{-}5\text{-}1}$	110.62	$\varphi_{18\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	323.78
$r_{17\text{-}5}$	0.1108	$\theta_{18\text{-}1\text{-}2}$	37.74	$\varphi_{19\text{-}18\text{-}1\text{-}2}$	303.08
$r_{18\text{-}1}$	0.3590	$\theta_{19\text{-}18\text{-}1}$	105.18	$\varphi_{20\text{-}18\text{-}19\text{-}1}$	150.29
$r_{19\text{-}18}$	0.1189	$\theta_{20\text{-}18\text{-}19}$	134.31	$\varphi_{21\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	162.68
$r_{20\text{-}18}$	0.1185	$\theta_{21\text{-}1\text{-}2}$	138.58	$\varphi_{22\text{-}21\text{-}1\text{-}2}$	349.24
$r_{21\text{-}1}$	0.3540	$\theta_{22\text{-}21\text{-}1}$	109.34	$\varphi_{23\text{-}21\text{-}22\text{-}1}$	145.63
$r_{22\text{-}21}$	0.1189	$\theta_{23\text{-}21\text{-}22}$	134.22	$\varphi_{24\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	90.46
$r_{23\text{-}21}$	0.1185	$\theta_{24\text{-}1\text{-}2}$	79.34	$\varphi_{25\text{-}24\text{-}1\text{-}2}$	87.09
$r_{24\text{-}1}$	0.3606	$\theta_{25\text{-}24\text{-}1}$	122.82	$\varphi_{26\text{-}24\text{-}25\text{-}1}$	148.96
$r_{25\text{-}24}$	0.1183	$\theta_{26\text{-}24\text{-}25}$	135.00	$\varphi_{27\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	276.25
$r_{26\text{-}24}$	0.1189	$\theta_{27\text{-}1\text{-}2}$	108.30	$\varphi_{28\text{-}27\text{-}1\text{-}2}$	334.83
$r_{27\text{-}1}$	0.3708	$\theta_{28\text{-}27\text{-}1}$	125.42	$\varphi_{29\text{-}27\text{-}28\text{-}1}$	158.29
$r_{28\text{-}27}$	0.1183	$\theta_{29\text{-}27\text{-}28}$	134.54	$\varphi_{30\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	246.55
$r_{29\text{-}27}$	0.1189	$\theta_{30\text{-}1\text{-}2}$	65.28	$\varphi_{31\text{-}30\text{-}1\text{-}2}$	303.90
$r_{30\text{-}1}$	0.5288	$\theta_{31\text{-}30\text{-}1}$	93.47	$\varphi_{32\text{-}31\text{-}30\text{-}1}$	348.43
$r_{31\text{-}30}$	0.1547	$\theta_{32\text{-}31\text{-}30}$	111.59	$\varphi_{33\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	197.44
$r_{32\text{-}31}$	0.1551	$\theta_{33\text{-}32\text{-}31}$	110.18	$\varphi_{34\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	198.10
$r_{33\text{-}32}$	0.1552	$\theta_{34\text{-}33\text{-}32}$	112.27	$\varphi_{35\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	196.80
$r_{34\text{-}33}$	0.1555	$\theta_{35\text{-}34\text{-}33}$	110.37	$\varphi_{36\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	74.25
$r_{35\text{-}34}$	0.1541	$\theta_{36\text{-}30\text{-}31}$	111.56	$\varphi_{37\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	319.36
$r_{36\text{-}30}$	0.1356	$\theta_{37\text{-}30\text{-}31}$	111.42	$\varphi_{38\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	73.32
$r_{37\text{-}30}$	0.1354	$\theta_{38\text{-}32\text{-}31}$	111.30	$\varphi_{39\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	321.59
$r_{38\text{-}32}$	0.1364	$\theta_{39\text{-}32\text{-}31}$	111.36	$\varphi_{40\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	72.94
$r_{39\text{-}32}$	0.1366	$\theta_{40\text{-}34\text{-}33}$	110.70	$\varphi_{41\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	320.94
$r_{40\text{-}34}$	0.1364	$\theta_{41\text{-}34\text{-}33}$	110.64	$\varphi_{42\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	196.54
$r_{41\text{-}34}$	0.1363	$\theta_{42\text{-}30\text{-}31}$	112.09	$\varphi_{43\text{-}31\text{-}30\text{-}36}$	312.48
$r_{42\text{-}30}$	0.1110	$\theta_{43\text{-}31\text{-}30}$	109.62	$\varphi_{44\text{-}31\text{-}30\text{-}36}$	195.35
$r_{43\text{-}31}$	0.1106	$\theta_{44\text{-}31\text{-}30}$	109.39	$\varphi_{45\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	76.44
$r_{44\text{-}31}$	0.1106	$\theta_{45\text{-}33\text{-}32}$	109.28	$\varphi_{46\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	319.61
$r_{45\text{-}33}$	0.1107	$\theta_{46\text{-}33\text{-}32}$	109.49	$\varphi_{47\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	62.95
$r_{46\text{-}33}$	0.1106	$\theta_{47\text{-}35\text{-}34}$	110.69	$\varphi_{48\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	302.78
$r_{47\text{-}35}$	0.1097	$\theta_{48\text{-}35\text{-}34}$	110.45	$\varphi_{49\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	182.81
$r_{48\text{-}35}$	0.1096	$\theta_{49\text{-}35\text{-}34}$	111.33		
$r_{49\text{-}35}$	0.1098				

①键长单位为 nm，键角、二面角单位为°。

由表 4.37 可见，PETN 与1,1,3,3,5,5-六氟己烷作用后，PETN 与六氟己烷的 Mulliken 原子电荷发生了较大的变化。对子体系 PETN，C(1)、C(2)、C(3)、C(4)和 C(5)分别得到 0.081、0.036、0.047、0.011 和 0.016 e，O(8)、O(17)、O(21)和 H(22)分别失去 0.017、0.018、0.014 和 0.019 e；对子体系1,1,3,3,5,5-六氟己烷，H(44)和 H(45)分别得到 0.011 和 0.009 e。

表 4.37　PM3 法计算的 PETN、1,1,3,3,5,5-六氟己烷和 PETN＋1,1,3,3,5,5-六氟己烷的 Mulliken 原子电荷(e)

原子	PETN		原子	1,1,3,3,5,5-六氟己烷	
	孤立分子	PETN＋六氟己烷		孤立分子	PETN＋六氟己烷
C(1)	−0.081	−0.162	C(30)	0.164	0.168
C(2)	−0.049	−0.085	C(31)	−0.389	−0.389
C(3)	−0.049	−0.096	C(32)	0.279	0.272
C(4)	−0.049	−0.060	C(33)	−0.388	−0.389
C(5)	−0.049	−0.065	C(34)	0.266	0.262
O(6)	−0.475	−0.461	C(35)	−0.388	−0.387
N(7)	1.363	1.346	F(36)	−0.138	−0.038
O(8)	−0.565	−0.548	F(37)	−0.144	−0.145
O(9)	−0.523	−0.528	F(38)	−0.134	−0.131
O(10)	−0.475	−0.464	F(39)	−0.133	−0.137
N(11)	1.363	1.338	F(40)	−0.139	−0.144
O(12)	−0.565	−0.544	F(41)	−0.144	−0.145
O(13)	−0.523	−0.528	H(42)	0.142	0.152
O(14)	−0.475	−0.484	H(43)	0.181	0.179
N(15)	1.362	1.345	H(44)	0.177	0.188
O(16)	−0.523	−0.512	H(45)	0.177	0.186
O(17)	−0.565	−0.547	H(46)	0.182	0.183
O(18)	−0.475	−0.476	H(47)	0.137	0.145
N(19)	1.363	1.353	H(48)	0.142	0.139
O(20)	−0.523	−0.517	H(49)	0.151	0.155
O(21)	−0.565	−0.551			
H(22)	0.135	0.116			
H(23)	0.135	0.190			
H(24)	0.135	0.160			
H(25)	0.135	0.174			
H(26)	0.135	0.131			
H(27)	0.135	0.157			
H(28)	0.135	0.159			
H(29)	0.135	0.132			

表 4.38 列出 PETN、$\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$ 及 PETN + $\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$($n$ = 1, 2, 3, 4, 5)的总能量、色散能校正和相互作用能。由表 4.38 可见,随 n 由 1 增至 5 时,结合能以 n = 3 时为最大,这与 PETN + $\leftarrow CH_2CH_2 \rightarrow_n$ 的结果一致,但是计算所得能量比相应的 PETN + $\leftarrow CH_2CH_2 \rightarrow_n$ 的数值大。同时从表 4.38 可见,色散能在求得的 ΔE 中所占比例较大,因此对于计算大体系的分子间相互作用,色散能校正是十分必要的。

表 4.38　PETN, $\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$ 和 PETN + $\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$ (n = 1, 2, 3, 4, 5)的 PM3 总能量和相互作用能(kJ·mol⁻¹)

	E(PM3)	ΔE(PM3)	E^D	ΔE
PETN	−402.30			
1,1-二氟乙烷 (n = 1)	−468.51			
1,1,3,3-四氟丁烷 (n = 2)	−909.48			
1,1,3,3,5,5-六氟己烷 (n = 3)	−1352.88			
1,1,3,3,5,5,7,7-八氟辛烷 (n = 4)	−1791.98			
1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十氟癸烷 (n = 5)	−2232.57			
PETN + 1,1-二氟乙烷	−889.45	−18.64	−15.49	−34.13
PETN + 1,1,3,3-四氟丁烷	−1335.84	−24.05	−29.43	−53.48
PETN + 1,1,3,3,5,5-六氟己烷	−1767.45	−12.62	−49.37	−61.99
PETN + 1,1,3,3,5,5,7,7-八氟辛烷	−2223.64	−29.36	−25.64	−55.00
PETN + 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十氟癸烷	−2663.76	−28.90	−27.36	−56.26

4.5.6　太安和聚四氟乙烯的相互作用

选择优化所得 PETN + $\leftarrow CF_2CF_2 \rightarrow_n$($n$ = 3)构型中能量最低的一种绘于图 4.10,相应的几何参数列于表 4.39。

表 4.39　PETN + 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷的 PM3 全优化几何结果①

几何参数		几何参数		几何参数	
$r_{2\text{-}1}$	0.1548	$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}$	105.18	$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	121.08
$r_{3\text{-}1}$	0.1552	$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	112.10	$\varphi_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	238.48
$r_{4\text{-}1}$	0.1552	$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	110.82	$\varphi_{6\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	186.75
$r_{5\text{-}1}$	0.1553	$\theta_{6\text{-}2\text{-}1}$	109.16	$\varphi_{7\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	187.24
$r_{6\text{-}2}$	0.1412	$\theta_{7\text{-}3\text{-}1}$	111.96	$\varphi_{8\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	63.65
$r_{7\text{-}3}$	0.1399	$\theta_{8\text{-}5\text{-}1}$	112.52	$\varphi_{9\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	297.86
$r_{8\text{-}5}$	0.1398	$\theta_{9\text{-}4\text{-}1}$	112.37	$\varphi_{10\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	61.95
$r_{9\text{-}4}$	0.1399	$\theta_{10\text{-}2\text{-}1}$	110.37	$\varphi_{11\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	304.04

续表

几何参数		几何参数		几何参数	
$r_{10\text{-}2}$	0.1123	$\theta_{11\text{-}2\text{-}1}$	110.77	$\varphi_{12\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	301.94
$r_{11\text{-}2}$	0.1108	$\theta_{12\text{-}3\text{-}1}$	110.41	$\varphi_{13\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	60.16
$r_{12\text{-}3}$	0.1108	$\theta_{13\text{-}3\text{-}1}$	110.28	$\varphi_{14\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	65.52
$r_{13\text{-}3}$	0.1110	$\theta_{14\text{-}4\text{-}1}$	110.47	$\varphi_{15\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	183.61
$r_{14\text{-}4}$	0.1110	$\theta_{15\text{-}4\text{-}1}$	110.27	$\varphi_{16\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	309.07
$r_{15\text{-}4}$	0.1107	$\theta_{16\text{-}5\text{-}1}$	110.34	$\varphi_{17\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	190.72
$r_{16\text{-}5}$	0.1107	$\theta_{17\text{-}5\text{-}1}$	110.28	$\varphi_{18\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	24.55
$r_{17\text{-}5}$	0.1110	$\theta_{18\text{-}1\text{-}2}$	28.49	$\varphi_{19\text{-}18\text{-}1\text{-}2}$	32.67
$r_{18\text{-}1}$	0.3791	$\theta_{19\text{-}18\text{-}1}$	103.37	$\varphi_{20\text{-}18\text{-}19\text{-}1}$	194.86
$r_{19\text{-}18}$	0.1192	$\theta_{20\text{-}18\text{-}19}$	135.02	$\varphi_{21\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	211.89
$r_{20\text{-}18}$	0.1182	$\theta_{21\text{-}1\text{-}2}$	136.71	$\varphi_{22\text{-}21\text{-}1\text{-}2}$	18.53
$r_{21\text{-}1}$	0.3617	$\theta_{22\text{-}21\text{-}1}$	102.53	$\varphi_{23\text{-}21\text{-}22\text{-}1}$	208.78
$r_{22\text{-}21}$	0.1186	$\theta_{23\text{-}21\text{-}22}$	135.79	$\varphi_{24\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	106.49
$r_{23\text{-}21}$	0.1182	$\theta_{24\text{-}1\text{-}2}$	112.21	$\varphi_{25\text{-}24\text{-}1\text{-}2}$	47.06
$r_{24\text{-}1}$	0.3594	$\theta_{25\text{-}24\text{-}1}$	115.06	$\varphi_{26\text{-}24\text{-}25\text{-}1}$	212.28
$r_{25\text{-}24}$	0.1184	$\theta_{26\text{-}24\text{-}25}$	135.31	$\varphi_{27\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	291.50
$r_{26\text{-}24}$	0.1187	$\theta_{27\text{-}1\text{-}2}$	77.10	$\varphi_{28\text{-}27\text{-}1\text{-}2}$	300.16
$r_{27\text{-}1}$	0.3592	$\theta_{28\text{-}27\text{-}1}$	114.04	$\varphi_{29\text{-}27\text{-}28\text{-}1}$	213.34
$r_{28\text{-}27}$	0.1183	$\theta_{29\text{-}27\text{-}28}$	135.34	$\varphi_{30\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	128.36
$r_{29\text{-}27}$	0.1187	$\theta_{30\text{-}1\text{-}2}$	67.19	$\varphi_{31\text{-}30\text{-}1\text{-}2}$	15.12
$r_{30\text{-}1}$	0.5657	$\theta_{31\text{-}30\text{-}1}$	99.02	$\varphi_{32\text{-}31\text{-}30\text{-}1}$	12.24
$r_{31\text{-}30}$	0.1608	$\theta_{32\text{-}31\text{-}30}$	109.44	$\varphi_{33\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	199.33
$r_{32\text{-}31}$	0.1600	$\theta_{33\text{-}32\text{-}31}$	110.04	$\varphi_{34\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	197.16
$r_{33\text{-}32}$	0.1599	$\theta_{34\text{-}33\text{-}32}$	110.00	$\varphi_{35\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	198.79
$r_{34\text{-}33}$	0.1600	$\theta_{35\text{-}34\text{-}33}$	109.48	$\varphi_{36\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	75.37
$r_{35\text{-}34}$	0.1605	$\theta_{36\text{-}30\text{-}31}$	111.74	$\varphi_{37\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	315.54
$r_{36\text{-}30}$	0.1342	$\theta_{37\text{-}30\text{-}31}$	110.66	$\varphi_{38\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	195.40
$r_{37\text{-}30}$	0.1343	$\theta_{38\text{-}30\text{-}31}$	111.86	$\varphi_{39\text{-}31\text{-}30\text{-}36}$	313.00
$r_{38\text{-}30}$	0.1341	$\theta_{39\text{-}31\text{-}30}$	110.27	$\varphi_{40\text{-}31\text{-}30\text{-}36}$	197.19
$r_{39\text{-}31}$	0.1346	$\theta_{40\text{-}31\text{-}30}$	110.48	$\varphi_{41\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	77.44
$r_{40\text{-}31}$	0.1347	$\theta_{41\text{-}32\text{-}31}$	110.58	$\varphi_{42\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	322.51
$r_{41\text{-}32}$	0.1349	$\theta_{42\text{-}32\text{-}31}$	110.69	$\varphi_{43\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	74.42
$r_{42\text{-}32}$	0.1351	$\theta_{43\text{-}33\text{-}32}$	111.01	$\varphi_{44\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	319.01
$r_{43\text{-}33}$	0.1347	$\theta_{44\text{-}33\text{-}32}$	109.95	$\varphi_{45\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	76.96
$r_{44\text{-}33}$	0.1349	$\theta_{45\text{-}34\text{-}33}$	110.61	$\varphi_{46\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	320.84
$r_{45\text{-}34}$	0.1347	$\theta_{46\text{-}34\text{-}33}$	111.04	$\varphi_{47\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	74.64
$r_{46\text{-}34}$	0.1347	$\theta_{47\text{-}35\text{-}34}$	112.43	$\varphi_{48\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	314.72
$r_{47\text{-}35}$	0.1342	$\theta_{48\text{-}35\text{-}34}$	110.91	$\varphi_{49\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	194.72
$r_{48\text{-}35}$	0.1343	$\theta_{49\text{-}35\text{-}34}$	111.83		
$r_{49\text{-}35}$	0.1342				

①键长单位为 nm，键角、二面角单位为°。

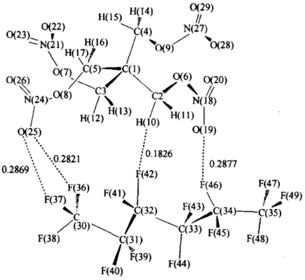


图 4.10　PETN + 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷的原子编号和分子间距离(单位:nm)

由表 4.40 可见,PETN 与 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷作用后,超分子体系中的 PETN 与 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷的 Mulliken 原子电荷发生了较大的变化。对子体系 PETN,C(1)、C(2)、C(3)、O(8)和 O(10)分别得到 0.079、0.034、0.007、0.015 和 0.022 e,O(12)、O(13)和 H(22)分别失去 0.030、0.015、0.031 e;对子体系 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷,C(30)和 F(43)分别失去 0.007 和 0.006 e。

表 4.41 列出 PETN、$\leftarrow CF_2CF_2 \rightarrow_n$ 和 PETN + $\leftarrow CF_2CF_2 \rightarrow_n$($n$ = 1, 2, 3, 4, 5)的总能量、色散能校正和相互作用能。由表 4.41 可见,随 n 由 1 增至 5 时,结合能以 n = 3 时为最大,这与 PETN + $\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$ 的结果是一致的。但是计算所得能量比相应的 PETN + $\leftarrow CH_2CH_2 \rightarrow_n$ 的数值大,而比相应的 PETN + $\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$的数值小。同样也从表 4.41 可以看出,色散能在求得的 ΔE 中所占比例较大,因此对于计算较大体系的分子间相互作用,色散能校正是十分必要的。

表 4.40 PETN, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷和 PETN + 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷的 PM3 Mulliken 原子电荷(e)

原子	PETN		原子	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷	
	孤立分子	混合体		孤立分子	混合体
C(1)	-0.081	-0.160	C(30)	0.354	0.363
C(2)	-0.049	-0.083	C(31)	0.165	0.163
C(3)	-0.049	-0.056	C(32)	0.180	0.175
C(4)	-0.049	-0.050	C(33)	0.180	0.191
C(5)	-0.049	-0.048	C(34)	0.165	0.167
O(6)	-0.475	-0.481	C(35)	0.354	0.357
N(7)	1.363	1.368	F(36)	-0.110	-0.109
O(8)	-0.565	-0.580	F(37)	-0.114	-0.114
O(9)	-0.523	-0.505	F(38)	-0.107	-0.107
O(10)	-0.475	-0.497	F(39)	-0.093	-0.093
N(11)	1.363	1.351	F(40)	-0.089	-0.090
O(12)	-0.565	-0.535	F(41)	-0.093	-0.096
O(13)	-0.523	-0.508	F(42)	-0.093	-0.095
O(14)	-0.475	-0.478	F(43)	-0.093	-0.087
N(15)	1.362	1.351	F(44)	-0.093	-0.095
O(16)	-0.523	-0.525	F(45)	-0.089	-0.091
O(17)	-0.565	-0.536	F(46)	-0.093	-0.100
O(18)	-0.475	-0.485	F(47)	-0.110	-0.108
N(19)	1.363	1.347	F(48)	-0.114	-0.114
O(20)	-0.523	-0.512	F(49)	-0.107	-0.110
O(21)	-0.565	-0.538			
H(22)	0.135	0.166			
H(23)	0.135	0.123			
H(24)	0.135	0.135			
H(25)	0.135	0.157			
H(26)	0.135	0.156			
H(27)	0.135	0.127			
H(28)	0.135	0.139			
H(29)	0.135	0.149			

表 4.41 PETN、$-(CF_2CF_2)-_n$ 和 PETN + $-(CF_2CF_2)-_n$ (n = 1, 2, 3, 4, 5)的总能量、色散能校正和相互作用能的 PM3 计算结果($kJ \cdot mol^{-1}$)

结构	E(PM3)	ΔE(PM3)	E_D	ΔE
PETN	-402.30			
1,1,2,2-四氟乙烷 (n=1)	-1330.04			
1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁烷 (n=2)	-2138.31			
1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷 (n=3)	-2949.03			
1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛烷 (n=4)	-3759.71			
1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-二十氟癸烷(n=5)	-4570.40			
PETN+1,1,2,2-四氟乙烷	-1748.43	-16.08	-22.95	-39.03
PETN+1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁烷	-2556.29	-15.67	-34.25	-49.92
PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己烷	-3362.65	-11.32	-39.06	-50.38
PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛烷	-4177.54	-15.53	-32.30	-47.83
PETN+1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-二十氟癸烷	-4988.22	-15.52	-32.27	-47.79

4.5.7　太安和聚三氟氯乙烯的相互作用

选择优化所得的 PETN + $\leftarrow CF_2CF_2 \rightarrow_n$ ($n=3$)构型中能量最低的一种绘于图 4.11,相应的几何参数列于表 4.42。

表 4.42　PETN + 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷的 PM3 全优化几何结果①

几何参数		几何参数		几何参数	
$r_{2\text{-}1}$	1.552	$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}$	105.18	$\varphi_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	121.01
$r_{3\text{-}1}$	1.550	$\theta_{4\text{-}1\text{-}2}$	111.82	$\varphi_{5\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	238.23
$r_{4\text{-}1}$	1.551	$\theta_{5\text{-}1\text{-}2}$	111.49	$\varphi_{6\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	176.00
$r_{5\text{-}1}$	1.551	$\theta_{6\text{-}2\text{-}1}$	112.42	$\varphi_{7\text{-}6\text{-}2\text{-}1}$	108.80
$r_{6\text{-}2}$	1.397	$\theta_{7\text{-}6\text{-}2}$	118.24	$\varphi_{8\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	36.21
$r_{7\text{-}6}$	1.595	$\theta_{8\text{-}7\text{-}6}$	116.44	$\varphi_{9\text{-}7\text{-}6\text{-}2}$	213.37
$r_{8\text{-}7}$	1.186	$\theta_{9\text{-}7\text{-}6}$	107.87	$\varphi_{10\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	178.57
$r_{9\text{-}7}$	1.182	$\theta_{10\text{-}3\text{-}1}$	112.45	$\varphi_{11\text{-}10\text{-}3\text{-}1}$	109.61
$r_{10\text{-}3}$	1.400	$\theta_{11\text{-}10\text{-}3}$	118.61	$\varphi_{12\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	27.24
$r_{11\text{-}10}$	1.574	$\theta_{12\text{-}11\text{-}10}$	117.59	$\varphi_{13\text{-}11\text{-}10\text{-}3}$	204.78
$r_{12\text{-}11}$	1.190	$\theta_{13\text{-}11\text{-}10}$	107.76	$\varphi_{14\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	69.42
$r_{13\text{-}11}$	1.183	$\theta_{14\text{-}5\text{-}1}$	112.59	$\varphi_{15\text{-}14\text{-}5\text{-}1}$	251.67
$r_{14\text{-}5}$	1.399	$\theta_{15\text{-}14\text{-}5}$	118.85	$\varphi_{16\text{-}15\text{-}14\text{-}5}$	153.30
$r_{15\text{-}14}$	1.585	$\theta_{16\text{-}15\text{-}14}$	107.24	$\varphi_{17\text{-}15\text{-}14\text{-}5}$	330.44
$r_{16\text{-}15}$	1.183	$\theta_{17\text{-}15\text{-}14}$	117.19	$\varphi_{18\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	309.54
$r_{17\text{-}15}$	1.186	$\theta_{18\text{-}4\text{-}1}$	112.21	$\varphi_{19\text{-}18\text{-}4\text{-}1}$	247.24
$r_{18\text{-}4}$	1.398	$\theta_{19\text{-}18\text{-}4}$	118.82	$\varphi_{20\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$	156.09
$r_{19\text{-}18}$	1.593	$\theta_{20\text{-}19\text{-}18}$	107.26	$\varphi_{21\text{-}19\text{-}18\text{-}4}$	333.69
$r_{20\text{-}19}$	1.181	$\theta_{21\text{-}19\text{-}18}$	116.87	$\varphi_{22\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	61.45
$r_{21\text{-}19}$	1.187	$\theta_{22\text{-}2\text{-}1}$	110.32	$\varphi_{23\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	303.41
$r_{22\text{-}2}$	1.108	$\theta_{23\text{-}2\text{-}1}$	110.38	$\varphi_{24\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	306.21
$r_{23\text{-}2}$	1.110	$\theta_{24\text{-}3\text{-}1}$	110.44	$\varphi_{25\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	64.33
$r_{24\text{-}3}$	1.111	$\theta_{25\text{-}3\text{-}1}$	110.39	$\varphi_{26\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	64.13
$r_{25\text{-}3}$	1.107	$\theta_{26\text{-}4\text{-}1}$	110.32	$\varphi_{27\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	182.32
$r_{26\text{-}4}$	1.107	$\theta_{27\text{-}4\text{-}1}$	110.22	$\varphi_{28\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	301.82
$r_{27\text{-}4}$	1.110	$\theta_{28\text{-}5\text{-}1}$	110.39	$\varphi_{29\text{-}5\text{-}1\text{-}2}$	183.43
$r_{28\text{-}5}$	1.110	$\theta_{29\text{-}5\text{-}1}$	110.42	$\varphi_{30\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	143.74
$r_{29\text{-}5}$	1.107	$\theta_{30\text{-}1\text{-}2}$	81.33	$\varphi_{31\text{-}30\text{-}1\text{-}2}$	333.50
$r_{30\text{-}1}$	5.486	$\theta_{31\text{-}30\text{-}1}$	80.02	$\varphi_{32\text{-}31\text{-}30\text{-}1}$	119.13
$r_{31\text{-}30}$	1.581	$\theta_{32\text{-}31\text{-}30}$	111.07	$\varphi_{33\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	200.24
$r_{32\text{-}31}$	1.585	$\theta_{33\text{-}32\text{-}31}$	111.88	$\varphi_{34\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	196.28
$r_{33\text{-}32}$	1.592	$\theta_{34\text{-}33\text{-}32}$	110.39	$\varphi_{35\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	197.54
$r_{34\text{-}33}$	1.588	$\theta_{35\text{-}34\text{-}33}$	113.61	$\varphi_{36\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	74.12
$r_{35\text{-}34}$	1.579	$\theta_{36\text{-}30\text{-}31}$	110.96	$\varphi_{37\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	319.37
$r_{36\text{-}30}$	1.351	$\theta_{37\text{-}30\text{-}31}$	110.30	$\varphi_{38\text{-}31\text{-}30\text{-}36}$	313.19

续表

几何参数		几何参数		几何参数	
$r_{37\text{-}30}$	1.351	$\theta_{38\text{-}31\text{-}30}$	109.68	$\varphi_{39\text{-}31\text{-}30\text{-}36}$	192.77
$r_{38\text{-}31}$	1.355	$\theta_{39\text{-}31\text{-}30}$	106.59	$\varphi_{40\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	76.11
$r_{39\text{-}31}$	1.785	$\theta_{40\text{-}32\text{-}31}$	110.63	$\varphi_{41\text{-}32\text{-}31\text{-}30}$	322.32
$r_{40\text{-}32}$	1.352	$\theta_{41\text{-}32\text{-}31}$	109.62	$\varphi_{42\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	75.44
$r_{41\text{-}32}$	1.354	$\theta_{42\text{-}33\text{-}32}$	108.72	$\varphi_{43\text{-}33\text{-}32\text{-}31}$	315.06
$r_{42\text{-}33}$	1.353	$\theta_{43\text{-}33\text{-}32}$	108.74	$\varphi_{44\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	73.76
$r_{43\text{-}33}$	1.785	$\theta_{44\text{-}34\text{-}33}$	109.85	$\varphi_{45\text{-}34\text{-}33\text{-}32}$	320.26
$r_{44\text{-}34}$	1.354	$\theta_{45\text{-}34\text{-}33}$	109.56	$\varphi_{46\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	63.93
$r_{45\text{-}34}$	1.354	$\theta_{46\text{-}35\text{-}34}$	110.38	$\varphi_{47\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	302.11
$r_{46\text{-}35}$	1.349	$\theta_{47\text{-}35\text{-}34}$	108.67	$\varphi_{48\text{-}30\text{-}31\text{-}32}$	196.59
$r_{47\text{-}35}$	1.787	$\theta_{48\text{-}30\text{-}31}$	110.92	$\varphi_{49\text{-}35\text{-}34\text{-}33}$	182.31
$r_{48\text{-}30}$	1.112	$\theta_{49\text{-}35\text{-}34}$	110.22		
$r_{49\text{-}35}$	1.112				

① 键长单位为 nm,键角、二面角单位为°。

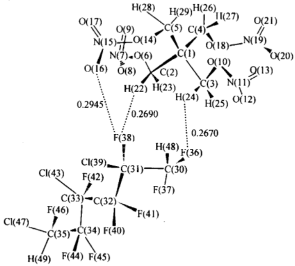


图 4.11 PETN + 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷的原子编号和分子间距离(单位:nm)

由表 4.43 可见,PETN 与 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷作用后,Mulliken 电荷分布发生了较大的变化。对子体系 PETN,C(1)、O(14)和 O(18)分别得到 0.105、0.017 和 0.020 e,O(13)、O(17)、H(27)和 H(28)分别失去 0.011、0.032、0.021 和 0.025 e;对子体系 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷,Cl(39)失去 0.014 e。

表 4.43　PETN、1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷和 PETN + 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷的 PM3 Mulliken 原子电荷 (e)

原子	PETN		原子	1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷	
	孤立分子	混合体		孤立分子	混合体
C(1)	-0.081	-0.186	C(30)	0.136	0.129
C(2)	-0.049	-0.050	C(31)	-0.057	-0.059
C(3)	-0.049	-0.054	C(32)	0.220	0.218
C(4)	-0.049	-0.052	C(33)	-0.035	-0.041
C(5)	-0.049	-0.053	C(34)	0.197	0.198
O(6)	-0.475	-0.487	C(35)	-0.067	-0.067
N(7)	1.363	1.349	F(36)	-0.122	-0.130
O(8)	-0.565	-0.532	F(37)	-0.125	-0.127
O(9)	-0.523	-0.514	F(38)	-0.090	-0.098
O(10)	-0.475	-0.471	Cl(39)	0.074	0.088
N(11)	1.363	1.355	F(40)	-0.106	-0.105
O(12)	-0.565	-0.564	F(41)	-0.106	-0.108
O(13)	-0.523	-0.512	F(42)	-0.082	-0.087
O(14)	-0.475	-0.492	Cl(43)	0.088	0.094
N(15)	1.362	1.351	F(44)	-0.112	-0.111
O(16)	-0.523	-0.521	F(45)	-0.113	-0.113
O(17)	-0.565	-0.533	F(46)	-0.102	-0.102
O(18)	-0.475	-0.495	Cl(47)	0.023	0.022
N(19)	1.363	1.349	H(48)	0.181	0.204
O(20)	-0.523	-0.505	H(49)	0.197	0.197
O(21)	-0.565	-0.537			
H(22)	0.135	0.128			
H(23)	0.135	0.158			
H(24)	0.135	0.159			
H(25)	0.135	0.132			
H(26)	0.135	0.130			
H(27)	0.135	0.156			
H(28)	0.135	0.160			
H(29)	0.135	0.131			

表 4.44 列出 PETN、$(CF_2CFCl)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$)及 PETN + $(CF_2CFCl)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$)的总能量、色散能校正和相互作用能。由表 4.44 可见,随 n 由 1 增至 5 时,结合能以 $n=3$ 时为最大,这与 PETN 和其他高分子链相互作用的结果是一致的。但是计算所得能量比相应的 PETN + $\leftarrow CF_2CH_2 \rightarrow_n$ 数值小。从表 4.44 亦可见,色散能在求得的 ΔE 中所占比例较大,因此对于计算较大体系的分子间相互作用计算,色散能校正很为必要。

表 4.44　PETN、$(CF_2CFCl)_n$ 和 PETN + $(CF_2CFCl)_n$ (n = 1, 2, 3, 4, 5)的总能量、色散能校正和相互作用能 ΔE ($kJ \cdot mol^{-1}$)的 PM3 计算结果

体系	E(PM3)	ΔE(PM3)	E^D	ΔE
PETN	−402.30			
1,1,2-三氟-2-氯乙烷	−654.09			
1,1,2,3,3,4-六氟-2,4-二氯丁烷	−1256.25			
1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷	−1859.31			
1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8-十二氟-2,4,6,8-四氯辛烷	−2458.14			
1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8,9,9,10-十五氟-2,4,6,8,10-五氯癸烷	−3060.76			
PETN + 1,1,2-三氟-2-氯乙烷	−1077.16	−20.77	−16.77	−37.54
PETN + 1,1,2,3,3,4-六氟-2,4-二氯丁烷	−1672.54	−13.73	−29.93	−43.66
PETN + 1,1,2,3,3,4,5,5,6-九氟-2,4,6-三氯己烷	−2280.54	−18.93	−30.74	−49.67
PETN + 1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8-十二氟-2,4,6,8-四氯辛烷	−2868.97	−8.52	−30.70	−39.23
PETN + 1,1,2,3,3,4,5,5,6,7,7,8,9,9,10-十五氟-2,4,6,8,10-五氯癸烷	−3480.12	−17.05	−22.85	−39.90

总之，本节以太安(PETN)作为基炸药，模拟计算了它与小分子以及与高聚物的分子间相互作用。在 HF/3-21G* 水平上，经 BSSE 和色散能校正，PETN 与 CH_4、CH_2F_2 和 CF_4 的最大结合能分别为 3.68、27.19 和 13.77 $kJ \cdot mol^{-1}$，并且三种构型在空间取向上相似。PETN 和 CH_2F_2 之间电荷转移最大，PETN 和 CF_4 之间电荷转移次之，PETN 和 CH_4 之间电荷转移最微弱。PETN 与高聚物链[包括 $\text{-}(CH_2CH_2)\text{-}_n$、$\text{-}(CF_2CH_2)\text{-}_n$、$\text{-}(CF_2CF_2)\text{-}_n$ 和 $\text{-}(CF_2CFCl)\text{-}_n$ ($n = 1 \sim 5$)]的分子间相互作用计算结果表明，在 n = 3 时结合能最大，并且求得 PETN + $\text{-}(CF_2CH_2)\text{-}_n$ (n = 3)的结合能最大。本章的计算结果和讨论表明，通过量子化学计算可以较好地模拟计算炸药与高分子链间的相互作用，提供丰富的几何，电荷，特别是结合能等重要基础性数据，对 PBX 的配方设计和研制具有一定参考价值。

参 考 文 献

[1] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京：国防工业出版社，1993
[2] Urbanski T. Chemistry and Technology of Explosives. Oxford: Pergamon Press, 1964
[3] Cox A P, Waring S. Microwave spectrum, structure, and dipole moment of methyl nitrate. Trans. Faraday Soc., 1971, 67: 3441～3448
[4] 罗文沛，田淑静. 单体炸药. 北京：国防工业出版社，1979
[5] Dewar M J S, Ritchie J P, Alster J. Ground states of molecules. 65. Thermolysis of molecules containing NO_2 groups. J. Org. Chem., 1985, 50: 1031～1036
[6] van der Veken B J, Guirgis G A, Durig J R. Far infrared spectra of methyl nitrate and methyl-d_3 nitrate. J. Mol. Struct. (Theochem), 1986, 142: 105～110
[7] 董海山，周芬芬. 高能炸药及相关物性能. 北京：科学出版社，1989

[8] Xiao H M, Fan J F, Li Y F. Theoretical studies on the relationship between the structure and property of cellulose and nitrocellulose—nitration activity and mechanism. Chem. J. Chin. Univ. (English Edition), 1990, 6: 155~159

[9] Xiao H M, Fan J F, Li Y F. Theoretical studies on structure-property relationships of cellulose and nitrocellulose. I conformation, stability and conductivity. Chin. J. Chem., 1990, 5:390~395

[10] 肖鹤鸣，李永富，周扣洪，樊建芬. 纤维素三硝酸酯的能带和电子结构. 兵工学报，1991，(4)：27~33

[11] 张杏芬. 国外火炸药原料性能手册. 北京：兵器工业出版社，1991

[12] Wang D X, Xiao H M, Li S S. Quantum mechanical and molecular mechanical studies of the hydrolysis of methyl nitrate and the solvent effect. J. Phys. Org. Chem. 1992, 5: 361~366

[13] 王大喜，李树森，肖鹤鸣. 硝酸酯类分子力学的参数的确定和应用. 化学学报，1992，50：335~341

[14] 肖鹤鸣，贡雪东，俞柏恒. 硝基化合物生成热的分子轨道研究. 化学学报，1994，52：750~754

[15] 贡雪东，俞柏恒，王大喜，肖鹤鸣. 硝酸酯几何构型的量子化学研究. 有机化学，1994，14：274~279

[16] 贡雪东，肖鹤鸣，高贫. 硝酸甲酯与不同亲核试剂的 SN2 反应的理论研究. 高等学校化学学报，1997，18：1688~1691

[17] 贡雪东，肖鹤鸣，高贫. 季戊四醇四硝酸酯的分子结构和热解机理. 有机化学，1997，17：513~519

[18] Gong X D, Xiao H M, van de Graaf B. Ab initio studies on four alkyl nitric esters. J. Mol. Struct. (Theochem), 1997, 393: 207~212

[19] 贡雪东，肖鹤鸣. 一元硝酸酯热解反应的理论研究. 物理化学学报. 1997，13：36~41

[20] Gong X D, Xiao H M. Ab initio study of solvent effects on the structure and vibrational frequencies of methyl nitrate. J. Mol. Struct. (Theochem), 1998, 453: 141~147

[21] 贡雪东，肖鹤鸣. 多元硝酸酯热解反应的理论研究. 物理化学学报，1998，14：33~38

[22] 贡雪东，肖鹤鸣. 硝酸甲酯与硝酸乙酯的结构、振动频率和热力学性质的密度函数理论(DFT)研究. 化学学报，1999，57：696~705

[23] Gong X D, Xiao H M. Studies on the molecular structures, vibrational spectra and thermodynamic properties of organic nitrates using density functional theory and ab initio methods. J. Mol. Struct. (Theochem), 2001, 572: 213~221

[24] Tan J Z, Xiao H M, Gong X D, Li J S. Ab initio study on the intermolecular interaction and thermodynamic properties of methyl nitrate dimer. Chin. J. Chem., 2001, 19: 931~937

[25] 谭金芝，肖鹤鸣，贡雪东，李金山. 硝酸乙酯分子间相互作用的 ab initio 研究. 化学学报，2002，60：200~206

[26] 谭金芝，肖鹤鸣，贡雪东，李金山. 硝酸甲酯分子间相互作用的 DFT 和 ab initio 比较. 物理化学学报，2002，18：307~314

[27] Espenbetov A A, Antipin M Y, Struchkov Y T, Philippov V A, Tsirel'son V G, Ozerov R P, Svetlov B S. Structure of 1, 2, 3-propanetriol trinitrate (modification), $C_3H_5N_3O_9$. Acta Cryst. C, 1984, 40: 2096~2098

[28] Winkler D A. Conformational analysis of nitroglycerin. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1985, 10: 43~46

[29] 欧育湘. 太安. 北京：兵器工业出版社，1993

[30] Gruzdkov Y A, Gupta Y M. Shock wave initiation of pentaerythritol tetranitrate single crystals: mechnism of anisotropic sensitivity, J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 11169~11176

[31] Paizs B, Suhai S. Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory. J.

Comput. Chem., 1998, 19: 575～584

[32] Kiening M, Suhai S, Mayer I. The chemical Hamiltonian approach in density functional theory. Chem. Phys. Lett., 1994, 230: 485～490

[33] Labanowski J K, Andzelm J. Density Functional Method in Chemistry. New York: Springer, 1991

[34] Schlegel H B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures, J. Comput. Chem., 1982, 3: 214～218

[35] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. Natural population analysis. J. Chem. Phys., 1985, 83: 735～746

第五章　叠氮化物分子间的相互作用

叠氮化物是一类充满活力的高能材料。自1864年叠氮苯和叠氮酸被发现以来,人们对有机叠氮化物的结构、性能、合成方法和应用进行了大量研究,Smith等人于1959年曾作过总结[1];Labbe在1969年也有过综述[2]。20世纪70年代以来,对有机叠氮化物的合成以及作为高能材料的应用进行了广泛深入的研究。结果表明,含叠氮基的黏合剂、增塑剂、氧化剂及其他添加剂在发射药、推进剂和猛炸药中均起着独特的作用,不仅能提高这些高能材料的能量水平,还能赋予其他的优异性能[3~15]。金属叠氮化物作为起爆药使用最为重要,它们的晶体结构、物理和化学性质的实验研究及经验规律Fair有详尽总结[16]。随着实验手段的发展和计算方法的改进,对叠氮化物的分子和电子结构、光谱和热解等性质及其广泛的应用研究都更为活跃[17~56]。先前,我们只对金属叠氮化物的能带和电子结构以及感度性质作较系统研究[57~65],而对有机叠氮化物的研究相对较少[66,67]。除了我们最近的工作外[68~73],无论国内国外,尚未见关于叠氮化物高能体系中分子间相互作用的研究报道。我们运用第一性原理从头计算方法,在多种理论水平(HF、MPn、DFT)下,对叠氮化物分子间相互作用进行较系统的研究,本章予以报道和总结。首先描述最简单模型化合物叠氮化氢多聚体[$(HN_3)_n$,($n=1\sim4$)]的全优化几何构型、电子结构、相互作用能、IR谱以及由单体形成多聚体的热力学性质变化,重点揭示分子间相互作用的协同效应。其次报道叠氮甲烷、叠氮乙烷和叠氮乙烯二聚体的相应计算结果。

5.1　叠氮化氢多聚体的分子间相互作用——协同效应

叠氮化氢作为叠氮化物中结构最简单的模型化合物,其分子结构、电子结构、稳定性、光谱和光解等理论和实验研究的文献甚多[28~51],其二聚体的研究仅有HF/6-31G*结果[68],而其三聚体和四聚体则未见报道。我们通过叠氮化氢多聚体(从二聚体到四聚体)分子间相互作用的密度泛函理论(DFT)计算研究,求得其全优化几何构型、电子结构、相互作用能、IR谱以及由单体形成多聚体的热力学性质变化,还重点研究了分子间相互作用的协同效应(cooperativity),为深入研究叠氮类高能体系的结构-性能关系提供了典型范例[69]。

欲精确地描述所研究体系的结构和能量,选择合适的基组至关重要。通常基组越大,结果越好,但考虑到所研究的体系较大,故选用已被证实有效的基组

6-311G**[74]。为进一步验证此基组的适用性，我们采用 6-311 ++ G** 和 cc-pVTZ 两种更大基组计算二聚体$(HN_3)_2$的结合能。结果表明，三种基组下的计算结合能只有微小差别。

5.1.1 几何构型

叠氮化氢从单体到四聚体的 B3LYP/6-311G** 全优化几何构型如图 5.1 所示。二聚体有两种类型：具有两个 N···H—N 氢键的环状结构和只有一个 N···H—N 氢键的链状结构。三聚体和四聚体均为环状结构，它们分别有三和四个 N···H—N 氢键。在环状结构中，ⅡA、ⅢA、ⅢB、ⅣA 和ⅣB 分别为八、十二、八、十六和十元环结构。

最稳定二聚体的分子间距离为 0.2056 nm，比先前报道的 0.2246 nm 短。这是因为先前的(HF/6-31G*)计算未考虑电子瞬时相关[68]。对于同类型的环状结构，如 **A** 型结构包括ⅡA、ⅢA 和ⅣA 以及 **B** 型结构包括ⅢB 和ⅣB，随着分子数的增加，分子间距离逐渐减小，如 **A** 型结构中，分子间距离依次为 0.27、0.22 和 0.21 nm，体现了几何构型递变的协同效应。在所有多聚体中，结构ⅣB 有四个 N···H—N 氢键，且分子间距离最短(0.19～0.20 nm)，由此可推断它的分子间相互作用最强。这种现象与 Cabaleiro-Lago 研究肼的多聚体相反，他求得几何构型上三聚体比四聚体的协同作用强[75]。

表 5.1 列出从单体到四聚体全部键长的递变状况。与单体相比，随分子数的增加，**A** 型结构和 **B** 型结构的 $N_2—N_3$ 键长减少值分别为 0.7、1.2、1.4 pm 和 1.3、1.7 pm。反映 **B** 型较 **A** 型结构的协同效应大。表中显示 $N_3—H_4$ 键长增加的趋势和

表 5.1 叠氮化氢由单体形成多聚体的 B3LYP/6-311G 计算键长变化(Δr, nm)①**

	ⅡA	ⅡB	ⅡC	ⅢA	ⅢB	ⅣA	ⅣB
Δr_{N1-N2}	0.0002 (0.1131)	0.0002	0.0001	0.0003	0.0005	0.0004	0.0006
Δr_{N2-N3}	−0.0007 (0.1238)	−0.0005	−0.0003	−0.0012	−0.0013	−0.0014	−0.0017
Δr_{N3-H4}	0.0001 (0.1020)	0.0007	0.0002	0.0003	0.0010	0.0005	0.0015
Δr_{N5-N6}	0.0002 (0.1131)	−0.0003	0.0001	0.0003	−0.0001	0.0004	−0.0001
Δr_{N6-N7}	−0.0007 (0.1238)	0.0004	−0.0007	−0.0012	−0.0001	−0.0014	−0.0002
Δr_{N7-H8}	0.0001 (0.1020)	−0.0001	0.0000	0.0003	0.0011	0.0005	0.0015
Δr_{N9-N10}				0.0003	−0.0003	0.0004	−0.0002
$\Delta r_{N10-N11}$				−0.0012	0.0002	−0.0014	0.0000
$\Delta r_{N11-H12}$				0.0003	0.0003	0.0005	0.0014
$\Delta r_{N13-N14}$						0.0004	−0.0003
$\Delta r_{N14-N15}$						−0.0014	0.0001
$\Delta r_{N15-H16}$						0.0005	0.0006

① $\Delta r = r$(二聚体、三聚体、四聚体) − r(单体)。括号内数据为孤立叠氮化氢分子的键长。

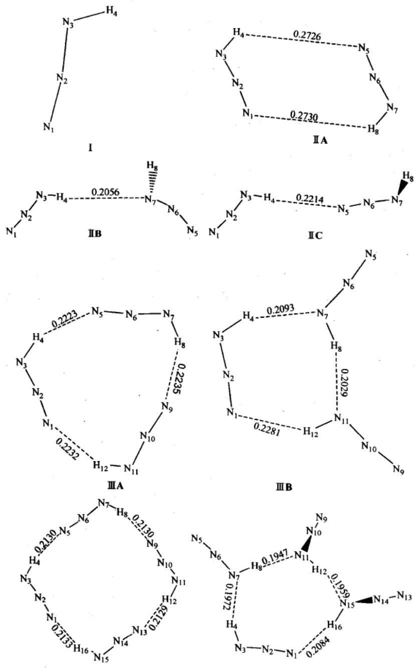


图 5.1　叠氮化氢单体和多聚体的 B3LYP/6-311G** 全优化几何构型和分子间距离(nm)

N_2—N_3 键长减少的趋势相一致。在存在氢键的多聚体中,协同效应通常由涉及氢键作用的 X—H 键长的增加来评估,表中ⅣB 结构的 N—H 键长增加 1.5 pm,反映其中存在较强协同效应。

与单体相比,多聚体所有键角和二面角变化均在 2.50°之内,可见分子间相互作用对各单体键角扭曲和单键转动影响不大。

5.1.2 自然原子电荷分布和转移

表 5.2 给出经自然集居分析所得各原子由单体形成多聚体后的电荷变化。结合表 5.2 和图 5.1 可见,原子电荷变化较大的多是多聚体中相邻子体系的 N…H 原子。与单体相比,相邻子体系的氢原子约失去 0.0163～0.0485 e,而其邻近的氮原子则获得 0.0466～0.1104 e。对于同类型结构,随着体系中分子数增加,电荷变化增大,亦即ⅣB 中氢原子失去的电荷和氮原子得到的电荷均比ⅢB 中为多。A 型结构中电荷变化趋势亦为ⅣA > ⅢA > ⅡA。从而体现了电荷转移的协同效应。此外,B 型中氢原子失去的电荷和氮原子得到的电荷均比 A 型中大,表明前者协同效应较强。计算表明ⅡA、ⅡB、ⅡC、ⅢA、ⅢB、ⅣA 和ⅣB 等多聚体中子体系间的电荷转移分别为 0.0000、0.0174、0.0086、0.0009、0.0135、0.0015 和 0.0121 e。因 A 型结构中 N…H 间距几乎相等,结构较对称,致使子体系之间无净电荷或略有电荷转移。

表 5.2 叠氮化氢由单体形成多聚体的 B3LYP/6-311G 自然原子电荷变化(e)**

原子	ⅡA	ⅡB	ⅡC	ⅢA	ⅢB	ⅣA	ⅣB
N_1	−0.0466(−0.0714)①	−0.0299	−0.0187	−0.0858	−0.0861	−0.0954	−0.1104
N_2	0.0108 (0.2359)	0.0016	0.0025	0.0255	0.0184	0.0298	0.0264
N_3	0.0195(−0.5228)	−0.0147	−0.0108	0.0284	0.0215	0.0309	0.0315
H_4	0.0163(0.3583)	0.0256	0.0184	0.0313	0.0376	0.0345	0.0420
N_5	−0.0467(−0.0714)	0.0435	−0.0474	−0.0856	0.0154	−0.0955	0.0158
N_6	0.0109 (0.2359)	0.0108	0.0214	0.0260	0.0133	0.0296	0.0159
N_7	0.0195 (−0.5228)	−0.0526	0.0270	0.0289	−0.0765	0.0313	−0.0840
H_8	0.0163 (0.3583)	0.0157	0.0076	0.0316	0.0429	0.0345	0.0480
N_9				−0.0863	0.0372	−0.0953	0.0226
N_{10}				0.0262	0.0151	0.0296	0.0159
N_{11}				0.0284	−0.0716	0.0311	−0.0843
H_{12}				0.0314	0.0328	0.0344	0.0485
N_{13}						−0.0954	0.0341
N_{14}						0.0297	0.0169
N_{15}						0.0315	−0.0793
H_{16}						0.0347	0.0405

① 括号内数据为孤立叠氮化氢分子的自然原子电荷。

求得Ⅰ、ⅡA、ⅡB、ⅡC、ⅢA、ⅢB、ⅣA和ⅣB的偶极矩分别为1.94、0.00、3.98、4.21、0.20、1.46、0.42和1.19 Debye。ⅡA结构偶极矩为0，表明有对称中心。

5.1.3 Mulliken集居分析

表5.3列出分子间N…H键的Mulliken集居数。由于协同效应，使得ⅡA，ⅢA和ⅣA结构中N…H间的Mulliken集居数逐渐增加，从ⅢB到ⅣB也有这种趋势。除了$N_1 \cdots H_{12}$键外，B型结构N…H间集居数均比相应的A型结构大。所有的分子间N…H间集居数均较大，尤其是ⅣB的N…H集居数高达0.0551。联系分子间的距离，可预测在ⅡA结构中分子间相互作用主要是色散能和静电能，而在其他多聚体中则主要是氢键作用。

表5.3　叠氮化氢多聚体分子间N…H的B3LYP/6-311G Mulliken集居数**

构型	键	集居数	构型	键	集居数
ⅡA	$N_1 \cdots H_8$	0.0132	ⅣA	$N_1 \cdots H_{16}$	0.0405
	$N_5 \cdots H_4$	0.0133		$N_5 \cdots H_4$	0.0407
ⅡB	$N_7 \cdots H_4$	0.0422		$N_9 \cdots H_8$	0.0408
ⅡC	$N_5 \cdots H_4$	0.0332		$N_{13} \cdots H_{12}$	0.0408
ⅢA	$N_1 \cdots H_{12}$	0.0330	ⅣB	$N_1 \cdots H_{16}$	0.0430
	$N_5 \cdots H_4$	0.0337		$N_7 \cdots H_4$	0.0520
	$N_9 \cdots H_8$	0.0324		$N_{11} \cdots H_8$	0.0536
ⅢB	$N_1 \cdots H_{12}$	0.0285		$N_{15} \cdots H_{12}$	0.0551
	$N_7 \cdots H_4$	0.0458			
	$N_{11} \cdots H_8$	0.0488			

5.1.4 相互作用能

表5.4列出在B3LYP/6-311G**全优化构型下多聚体的总能量(E)、零点能(ZPE)、未校正相互作用能(ΔE)、经BSSE校正(ΔE_C)和又经零点能校正的相互作用能($\Delta E_{C,ZPEC}$)以及协同效应能(E_{nopair})。未校正和校正过的相互作用能大小次序均为：B型结构＞A型结构、四聚体＞三聚体＞二聚体。ⅡA、ⅡB、ⅡC、ⅢA、ⅢB、ⅣA和ⅣB的BSSE校正能分别占经BSSE校正后相互作用能ΔE_C的57.36%、29.54%、36.13%、36.27%、29.06%、32.55%和25.94%，说明进行BSSE校正很为必要。BSSE校正能，在A型结构中大于B型结构；而在同类型结构中，随分子数增加而减小。对每一个多聚体，ZPE校正值和BSSE校正值的绝对值相当。因此，计算体系的相互作用能时，进行ZPE校正也是必须的。经BSSE和

ZPE 校正后，叠氮化氢三聚体和四聚体的最大相互作用能分别为 - 29.34 和 - 54.26 kJ·mol^{-1}。二聚体最大相互作用能为 - 10.69 kJ·mol^{-1}。三种二聚体的结合能（相互作用能的负值）亦即表明它们的稳定性排序为 Ⅱ**B** > Ⅱ**C** > Ⅱ**A**。

表 5.4　体系总能量、零点能、相互作用能和协同效应能（kJ·mol^{-1}）①

	E	ZPE	ΔE	ΔE_C	$\Delta E_{C,ZPEC}$	E_{nopair}
Ⅰ	-432762.57	56.10				
Ⅰ^a	-432776.90	55.93				
Ⅰ^b	432816.34	56.37				
Ⅱ**A**	-865537.33	115.84	-12.18	-7.74	-4.25	
Ⅱ**A**^{a}	-865562.26	114.31	-8.46	-7.07	-4.74	
Ⅱ**A**^{b}	-865642.13	115.80	-9.45	-7.26	-4.32	
Ⅱ**B**	-865545.63	117.53	-20.48	-15.81	-10.69	
Ⅱ**B**^{a}	-865571.56	117.20	-17.76	-15.11	-10.00	
Ⅱ**B**^{b}	-865648.96	117.62	-16.28	-13.71	-9.03	
Ⅱ**C**	-865538.11	116.08	-12.96	-9.52	-5.80	
Ⅱ**C**^{a}	-865564.11	115.49	-10.31	-8.73	-5.25	
Ⅱ**C**^{b}	-865642.97	116.17	-10.29	-8.59	-5.30	
Ⅲ**A**	1298328.96	178.42	-41.25	-30.27	-20.55	-6.46
Ⅲ**B**	-1298339.80	179.78	-52.09	-40.36	-29.34	-6.11
Ⅳ**A**	-1731114.01	239.86	-63.73	-48.08	-33.24	-12.63
Ⅳ**B**	-1731140.53	242.52	-90.25	-71.66	-54.26	-16.07

① 表中有 a 和 b 上标的数据分别由 6-311 ++ G**、和 cc-pVTZ 基组求得。

比较超分子体系增加一个子分子后的分子间相互作用能，发现由三聚体形成四聚体比由二聚体形成三聚体的能量变化大。Ⅲ**A** 和Ⅳ**A**、Ⅲ**B** 和Ⅳ**B** 的协同效应能分别占各自校正后相互作用能的 31.44% 和 38.00%、20.82% 和 29.62%，可见对同类型结构，四聚体的协同效应强于三聚体。而文献报道肼四聚体协同效应能对总相互作用能的贡献（约 10%）比三聚体（约 10%～12%）略小[75]。

表 5.4 也给出 6-311 ++ G** 和 cc-pVTZ 两种基组下对二聚体的相应计算结果。由校正后结合能与 6-311G** 基组下求得的数值相近，表明选择 6-311G** 基组进行三聚体和四聚体计算是合适的。

5.1.5　IR 谱频率

从简谐振动分析求得各优化构型下的 N—H、N ═N 和 N≡N 等 IR 谱频率，以校正因子 0.96[76]加以校正。叠氮化氢单体的频率计算值与实验值吻合[34]。表 5.5 给出从单体到最稳定二聚体、三聚体和四聚体的频率变化。与单体相比，除二聚体中有一个蓝移外，多聚体中所有 N—H 伸缩振动频率均发生了较明显的红移。

且随聚合度(由 2 到 4)的增加,红移数值亦增加,四聚体的红移值高达 200 cm^{-1}以上,这是分子间相互作用对振动频率的协同效应所致。此外,由表 5.5 可见,N═N 伸缩振动频率发生微小蓝移,且随聚合度增加,蓝移数值亦增加;而 N≡N 伸缩振动频率变化较小。

表 5.5　B3LYP/6-311G 计算 N—H、N═N 和 N≡N 的 IR 谱频率从叠氮化氢单体到最稳定的二聚体、三聚体和四聚体的变化**

	N—H 伸缩振动	N═N 伸缩振动	N≡N 伸缩振动
ⅡB	-126	39	-5
	10	23	12
ⅢB	-185	33	-12
	-150	44	7
	-50	73	15
ⅣB	-271	48	-12
	-238	57	3
	-233	66	11
	-103	85	17

5.1.6　热力学性质

叠氮化氢及其多聚体在不同温度下的标准恒压热容($C_p^\ominus$)、标准熵($S_T^\ominus$)和标准焓($H_T^\ominus$)列于表 5.6。不难发现,同一温度下二聚体、三聚体和四聚体的 $C_p^\ominus$ 值分别对应地很接近;同时分子间相互作用使多聚体的 $C_p^\ominus$ 值分别比相应单体的 $n\times C_{p,\text{I}}^\ominus$ 值大 10.06~16.30、17.69~31.53 和 22.52~46.94 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$($n=$ 2、3 和 4)。二聚化、三聚化和四聚化的 ΔS_T 与 ΔH_T 在 200.00~700.00K 温度范围内均减少,且随温度升高减小幅度下降,说明二聚化、三聚化和四聚化是放热过程且体系的有序度增加,随温度增加分子间相互作用减弱。

在 298.15 K 和 1 atm 下,二聚化、三聚化和四聚化的最稳定结构的 ΔH_T 分别为 -14.40、-40.08 和 -71.96 $kJ\cdot mol^{-1}$。因此,二聚化的焓变为 -14.40 $kJ\cdot mol^{-1}$,而由二聚体到三聚体以及由三聚体到四聚体的焓变分别为 -25.68 和 -31.88 $kJ\cdot mol^{-1}$,这反映了分子间相互作用对焓变的协同效应,与文献报道肼多聚体的焓变相一致[75]。由公式 $\Delta G_T=\Delta H_T-T\Delta S_T$,求得不同温度下的 ΔG_T 值。ΔH_T 和 ΔG_T 值均揭示了多聚体的稳定性次序为:ⅡB>ⅡC>ⅡA、ⅢB>ⅢA 和 ⅣB>ⅣA,该排序与相互作用能所预示的相一致。基于方程 $\Delta G=-RT\ln K_p$,计算获得 298.15 K 下最稳定二聚体、三聚体和四聚体的平衡常数分别为 5.32×10^{-3}、1.69×10^{-5}和 9.66×10^{-7},表明在室温下叠氮化氢以单体为主。随聚合度

增加和温度升高,多聚体所占比例将进一步减小。

表 5.6　不同温度下叠氮化氢单体和多聚体的热力学性质①

构型	T /K	$C_p^{\ominus}$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$S_T^{\ominus}$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$H_T^{\ominus}$ /kJ·mol⁻¹	ΔS_T /J·mol⁻¹·K⁻¹	ΔH_T /kJ·mol⁻¹	ΔG_T /kJ·mol⁻¹
Ⅰ	200.00	38.79	222.84	6.92			
	298.15	44.70	239.45	11.03			
	500.00	54.31	264.98	21.08			
	700.00	60.90	284.36	32.64			
ⅡA	200.00	91.47	349.01	14.31	−96.67	−8.22	11.11
	298.15	104.62	388.07	23.95	−90.83	−6.80	20.28
	500.00	124.64	447.23	47.23	−82.73	−3.62	37.75
	700.00	138.10	491.44	73.58	−77.28	−0.39	53.71
ⅡB	200.00	87.64	349.30	13.69	−96.38	−15.51	3.77
	298.15	102.05	387.08	23.02	−91.82	−14.40	12.98
	500.00	123.32	445.27	45.93	−84.69	−11.59	30.76
	700.00	137.35	489.13	72.08	−79.59	−8.56	47.15
ⅡC	200.00	90.54	367.08	14.54	−78.60	−8.54	7.18
	298.15	103.99	405.83	24.11	−73.07	−7.19	14.60
	500.00	124.29	464.75	47.29	−65.21	−4.11	28.50
	700.00	137.87	508.86	73.59	−59.86	−0.93	40.97
ⅢA	200.00	138.53	453.77	20.69	−214.75	−31.60	11.35
	298.15	161.13	513.51	35.45	−204.84	−29.17	31.90
	500.00	193.21	605.02	71.46	−189.92	−23.31	71.65
	700.00	214.23	673.58	112.33	−179.50	−17.12	108.53
ⅢB	200.00	134.06	434.36	19.69	−234.16	−42.14	4.69
	298.15	157.96	492.57	34.08	−225.78	−40.08	27.24
	500.00	191.57	582.85	69.62	−212.09	−34.69	71.36
	700.00	213.41	651.00	110.25	−202.08	−28.74	112.72
ⅣA	200.00	186.80	555.40	27.59	−335.96	−48.98	18.21
	298.15	218.10	636.12	47.54	−321.68	−45.47	50.44
	500.00	262.01	760.15	96.34	−299.77	−36.87	113.02
	700.00	290.54	853.13	151.77	−284.31	−27.68	171.34
ⅣB	200.00	177.68	523.81	25.85	−367.55	−74.68	−1.17
	298.15	211.15	601.29	45.01	−356.51	−71.96	34.33
	500.00	258.27	722.56	92.77	−337.36	−64.40	104.28
	700.00	288.64	814.60	147.65	−322.84	−55.76	170.23

① $\Delta S_T = (S_T^{\ominus})_i - n(S_T^{\ominus})_{\text{I}}$, $\Delta H_T = (H_T^{\ominus} + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_i - n(H_T^{\ominus} + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_{\text{I}}$, $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$($i$ = ⅡA、ⅡB、ⅡC、ⅢA、ⅢB、ⅣA 和ⅣB,同时 n 分别取 2、3 和 4)。

5.2　叠氮甲烷二聚体的分子间相互作用

在各类高能材料中，有机叠氮化物因具有广泛的军民两用性而倍受关注。其中叠氮甲烷是具有爆炸性的最简单模型物。过去的研究仅限于叠氮甲烷单体的几何构型、电子结构和热分解等性质[34,36,37,39,41~51,87,88]。而对它和所有有机叠氮化物，至今未见多聚体或混合体的相关研究报道。本节介绍以从头计算方法求得的叠氮甲烷二聚体的全优化几何构型、电子结构、结合能、IR谱以及由单体形成二聚体的热力学性质变化[70,73]。

5.2.1　几何构型

叠氮甲烷单体及其五种可能的二聚体的HF/6-311++G** 全优化几何构型如图5.2所示，相应的键长值列于表5.7。图5.2中Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ分别为六、六、十、五和四元环结构。五种二聚体的分子间最小间距依次为0.3280 nm（Ⅳ）>0.3201 nm（Ⅵ）>0.2889 nm（Ⅲ）>0.2794 nm(Ⅴ)>0.2773 nm（Ⅱ）。由分子间间距的大小和N…H接触点的多少，可推测分子间相互作用依次增强的顺序可能为Ⅱ>Ⅲ≈Ⅳ>Ⅴ>Ⅵ。

表5.7　CH_3N_3 和 $(CH_3N_3)_2$ 的 HF/6-311++G 优化键长(nm)**

键长	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
N_1-N_2	0.1096	0.1096	0.1095	0.1097	0.1094	0.1094
N_2-N_3	0.1224	0.1224	0.1225	0.1221	0.1228	0.1226
N_3-C_4	0.1466	0.1470	0.1469	0.1468	0.1466	0.1465
C_4-H_5	0.1079	0.1078	0.1079	0.1079	0.1079	0.1079
C_4-H_6	0.1087	0.1087	0.1087	0.1087	0.1087	0.1087
C_4-H_7	0.1087	0.1087	0.1087	0.1086	0.1087	0.1087
N_8-N_9	(0.1096)①	0.1096	0.1096	0.1097	0.1096	0.1094
N_9-N_{10}	(0.1224)	0.1224	0.1224	0.1221	0.1223	0.1226
$N_{10}-C_{11}$	(0.1466)	0.1470	0.1468	0.1468	0.1469	0.1465
$C_{11}-H_{12}$	(0.1079)	0.1078	0.1080	0.1079	0.1078	0.1079
$C_{11}-H_{13}$	(0.1087)	0.1087	0.1085	0.1086	0.1087	0.1087
$C_{11}-H_{14}$	(0.1087)	0.1087	0.1087	0.1087	0.1087	0.1087

① 括号内数据为孤立叠氮甲烷分子的键长。

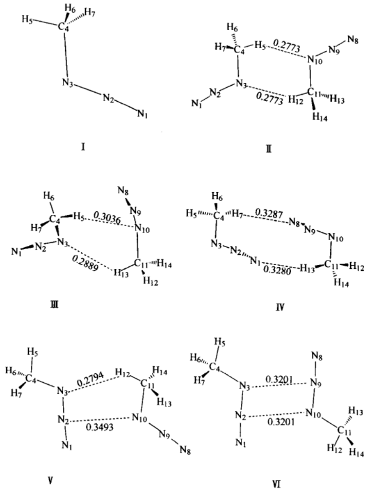


图 5.2　叠氮甲烷单体和二聚体的全优化几何构型和分子间距离(nm)

与单体相比,除二聚体Ⅵ的 N_3—C_4 和 N_{10}—C_{11} 键缩短 0.1 pm 外,其余二聚体的 N_3—C_4 和 N_{10}—C_{11} 键均增加 0.4～0.2 pm。Ⅱ和Ⅲ的 N_2—N_3、N_9—N_{10} 键长几无变化。Ⅳ的 N_2—N_3 和 N_9—N_{10} 键均缩短 0.3 pm。而Ⅴ的 N_2—N_3 增长 0.4 pm。有机叠氮化物的化学特性主要归因于 RN—N_2 键较弱、较活泼,分解爆炸将放出氮气 N_2,亦即 RN—N_2 键是热解和起爆的引发键。分子间相互作用导致 RN—N_2 键(即图中 N_2—N_3 和 N_9—N_{10} 键)缩短或变长,将在某种程度上降低或提高炸药的敏感性,亦即分子的聚集方式将对它的稳定性产生一定影响。与单体相比,五种二聚体的键角和二面角变化不大,说明分子间作用对各单体扭曲或内旋转影响很小。

5.2.2　自然原子电荷分布和转移

表 5.8 给出经自然集居分析所得各原子上净电荷。由表 5.8 参照图 5.2 可见,与单体相比,原子电荷变化较大的多是二聚体中两子体系相邻近的 N…H 或 N…N原子,其中氮原子得到 0.0026～0.0201 e,而与之相邻的氢原子或氮原子分别失去 0.0090～0.0193 e 和 0.0012～0.0073 e。Ⅲ和Ⅴ的两子体系之间的净电荷转移分别为 0.0002 e 和 0.0012 e。Ⅱ、Ⅳ和Ⅵ的两个 N…H 或 N…N 间距几乎相等,致使两子体系间无净电荷转移。

表 5.8　自然原子电荷 (e)

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
N_1	−0.0556	−0.0582	−0.0502	−0.0757	−0.0332	−0.0441
N_2	0.3178	0.3199	0.3201	0.3232	0.3190	0.3251
N_3	−0.4829	−0.4910	−0.4969	−0.4749	−0.5015	−0.4980
C_4	−0.2777	−0.2847	−0.2817	−0.2798	−0.2765	−0.2763
H_5	0.1824	0.2017	0.1914	0.1817	0.1796	0.1811
H_6	0.1580	0.1561	0.1593	0.1584	0.1569	0.1561
H_7	0.1580	0.1562	0.1582	0.1671	0.1569	0.1561
N_8	(−0.0556)①	−0.0582	−0.0584	−0.0757	−0.0627	−0.0441
N_9	(0.3178)	0.3199	0.3221	0.3232	0.3204	0.3251
N_{10}	(−0.4829)	−0.4910	−0.4902	−0.4749	−0.4855	−0.4980
C_{11}	(−0.2777)	−0.2847	−0.2818	−0.2798	−0.2838	−0.2763
H_{12}	(0.1824)	0.2017	0.1774	0.1817	0.2010	0.1811
H_{13}	(0.1580)	0.1562	0.1757	0.1671	0.1547	0.1561
H_{14}	(0.1580)	0.1561	0.1550	0.1584	0.1547	0.1561

① 括号内数据为孤立叠氮甲烷分子的自然原子电荷。

除Ⅴ的偶极矩(2.98 Debye)高于单体偶极矩(2.05 Debye)外,Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅵ的偶极矩均较低,分别为 0.00、1.52、0.01 和 0.00 deb,这与它们分别近似地属 D_{2h}、C_1、C_i 和 D_{2h}点群相符。

5.2.3　相互作用能

表 5.9 列出在 HF/6-311++G** 全优化构型下二聚体的分子间相互作用能,其中包括 HF 计算结果 ΔE(HF)、经 MP2 校正结果 ΔE(MP2)、分别经 BSSE 校正以及再经零点能(ZPE)校正的结果 $\Delta E(\mathrm{MP2})_C$ 和 $\Delta E(\mathrm{MP2})_{C,ZPEC}$。由分子间相互作用能所揭示的五种二聚体的稳定性顺序为Ⅱ＞Ⅲ＞Ⅳ＞Ⅴ＞Ⅵ。与由几何推测的排序基本相符。

叠氮甲烷二聚体的最大相互作用能为 -10.78 kJ·mol^{-1}，表明相互作用较弱。五种二聚体Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ的电子相关校正能 ΔE^{MP2} 分别占 ΔE(MP2)的 50.92%、56.09%、69.07%、55.11% 和 62.26%，可见电子相关效应很强，这是由于叠氮基 π 电子具有较强的离域性和孤对电子较多所引起，因而电子相关校正非常重要。此外，五种二聚体Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ的 BSSE 校正能分别为 3.82、6.51、3.42、4.49 和 5.89 kJ·mol^{-1}，表明进行 BSSE 校正也很必要。相比之下，ZPE 校正则较为次要。

表 5.9 总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol^{-1})

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
E(HF)	−532772.25	−1065552.46	−1065552.58	−1065548.67	−1065549.60	−1065549.10
E(MP2)	−534549.69	−1069115.60	−1069117.79	−1069112.86	−1069110.73	−1069111.57
ZPEC		1.62	2.13	1.20	1.38	1.38
ΔE(HF)		−7.96	−8.08	−4.17	−5.10	−4.60
ΔE(MP2)		−16.22	−18.41	−13.48	−11.35	−12.19
$\Delta E(HF)_C$		−6.72	−5.64	−3.04	−3.63	−2.79
$\Delta E(MP2)_C$		−12.40	−11.90	−10.06	−6.86	−6.30
$\Delta E(MP2)_{C,ZPEC}$		−10.78	−9.77	−8.86	−5.48	−4.92

5.2.4 自然键轨道分析

在 HF/6-311++G** 水平下对$(CH_3N_3)_2$ 进行 NBO 分析。表 5.10 给出电子供体(donor)轨道 i 与电子受体(acceptor)轨道 j 之间的相互作用稳定化能 E。稳定化能 E 越大，表示 i 和 j 的相互作用越强，即 i 提供电子给 j 的倾向越大。

由表 5.10 并参照图 5.2 可见，在各二聚体中，子体系氮原子的孤对电子与另一子体系邻近的 C—H 或 N—N 反键轨道之间存在较强相互作用，这使分子间 N…H或 N…N 的作用得以增强，但对 N…H 的增强大大超过 N…N。如二聚体Ⅱ中的 N_3 和 N_{10}孤对电子(1)分别与 $C_{11}—H_{12}$和 $C_4—H_5$ 的 σ 反键轨道之间作用强，稳定化能最大(2.63 kJ·mol^{-1})，致使子体系间两个 N…H 最短。故在所有二聚体中，Ⅱ的结合能最大。尽管二聚体Ⅴ的分子间 N…H 间距较短，但因Ⅲ和Ⅳ有两个 N…H 作用，而Ⅴ只有一个 N…H(另一个为 N…N)作用，所以Ⅴ的结合能小于Ⅲ和Ⅳ。Ⅵ中有两个 N…N 作用，没有 N…H 作用，Ⅵ中稳定化能(0.21 kJ·mol^{-1})很小，故Ⅵ的结合能也是最小的。

表 5.10　HF/6-311++G** 水平的$(CH_3N_3)_2$部分自然键轨道分析结果①

二聚体	电子供体轨道(*i*)	电子受体轨道(*j*)	稳定化能 /kJ·mol⁻¹
Ⅱ	LP (1) N_3	BD* (1) C_{11}—H_{12}	2.63
	LP (1) N_{10}	BD* (1) C_4—H_5	2.63
Ⅲ	LP (1) N_3	BD* (1) C_{11}—H_{13}	1.76
	LP (1) N_{10}	BD* (1) C_4—H_5	0.33
	LP (2) N_{10}	BD* (1) C_4—H_5	0.71
Ⅳ	LP (1) N_1	BD* (1) C_{11}—H_{13}	0.38
	LP (1) N_8	BD* (1) C_4—H_7	0.38
Ⅴ	LP (1) N_3	BD* (1) C_{11}—H_{12}	2.34
Ⅵ	LP (1) N_3	BD* (1) N_8—N_9	0.21
	LP (1) N_3	BD* (3) N_8—N_9	0.21
	LP (1) N_{10}	BD* (1) N_1—N_2	0.21
	LP (1) N_{10}	BD* (3) N_1—N_2	0.21

① BD 和 BD* 分别表示成键轨道和反键轨道；LP 表示孤对电子。对于成键轨道 BD 和反键轨道 BD*，(1)和(3)表示 σ 轨道和 π 轨道。对孤对电子 LP，(1)和(2)分别表示第一对孤对电子和第二对孤对电子。表中只列出稳定化能大于 0.21 kJ·mol⁻¹的数值。

5.2.5　IR 振动光谱

从简谐振动分析求得 IR 谱频率和相对强度，如图 5.3 所示。图中频率值均已校正，校正因子取 0.89[76]。对单体Ⅰ，理论计算频率值与实验值相吻合[34]。对于复杂振动模式，很难把所有振动方式均给出，故只考虑与相互作用较紧密的部分振动频率。在各二聚体中，N≡N 伸缩振动强度最大，其次是 N═N 伸缩振动。Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅵ的 N≡N 及 N═N 伸缩振动均出现一个峰，而Ⅴ的 N≡N 和 N═N伸缩振动均出现两个峰，表明Ⅴ中两个子体系结构相差较大。与单体相比，Ⅴ和Ⅵ的 N≡N 伸缩振动均发生小的蓝移，分别增加 12 和 21 cm^{-1}，相应的 N≡N 键键长缩短 0.2 pm。Ⅳ的 N═N 伸缩振动发生 12 cm^{-1}蓝移，表明N═N 键增强。Ⅴ的 N═N 伸缩振动发生 17 cm^{-1}红移。Ⅱ和Ⅲ的 N≡N 、N═N 伸缩振动频率基本未变。

在 2802～2948 cm^{-1}，即甲基 C—H 伸缩振动和反伸缩振动范围内，与单体相比，除Ⅵ的频率不变外，其余二聚体均发生小于 15cm^{-1}的蓝移。因通常氢键 X—H…X(X＝O、N 和 F)导致 X—H 伸缩振动频率较大红移，故可推知二聚体$(CH_3N_3)_2$中 C—H…N 属很弱氢键。类似地，在 1120 cm^{-1}出现的 CH_3 摇摆振动频率也发生了较小的蓝移。

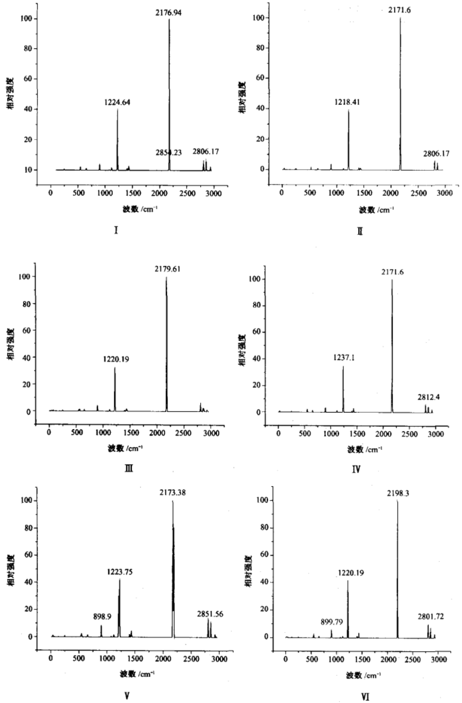


图 5.3　CH_3N_3 和$(CH_3N_3)_2$ 的 IR 谱频率与相对强度

5.2.6　热力学性质

基于振动分析和统计热力学,求得叠氮甲烷及其二聚体在不同温度下的标准恒压热容($C_p^{\ominus}$)、标准熵($S_T^{\ominus}$)和标准焓($H_T^{\ominus}$),列于表 5.11。不难发现,在同一温

表 5.11　不同温度下 CH_3N_3 和$(CH_3N_3)_2$ 的热力学性质①

构型	T /K	$C_p^{\ominus}$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$S_T^{\ominus}$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$H_T^{\ominus}$ /kJ·mol⁻¹	ΔS_T /J·mol⁻¹·K⁻¹	ΔH_T /kJ·mol⁻¹	ΔG_T /kJ·mol⁻¹
Ⅰ	200.00	53.03	258.60	8.57			
	273.15	61.05	276.29	12.73			
	298.15	63.96	281.76	14.30			
	500.00	86.62	320.34	29.56			
	700.00	103.89	352.38	48.70			
Ⅱ	200.00	122.31	440.57	19.15	−76.63	−4.33	11.00
	273.15	138.63	481.06	28.68	−71.52	−3.12	16.42
	298.15	144.49	493.45	32.22	−70.07	−2.72	18.17
	500.00	189.78	579.18	66.09	−61.50	0.63	31.38
	700.00	224.29	648.82	107.67	−55.94	3.93	43.09
Ⅲ	200.00	121.72	423.09	18.87	−94.11	−4.22	14.60
	273.15	138.07	463.40	28.36	−89.18	−3.05	21.31
	298.15	143.97	475.75	31.89	−87.77	−2.66	23.51
	500.00	189.57	561.30	65.69	−79.38	0.62	40.31
	700.00	224.19	630.88	107.24	−73.88	3.89	55.61
Ⅳ	200.00	122.43	453.74	19.65	−63.46	−0.46	12.23
	273.15	138.48	494.22	29.18	−58.36	0.75	16.69
	298.15	144.32	506.60	32.72	−56.92	1.15	18.12
	500.00	189.68	592.25	66.56	−48.43	4.47	28.69
	700.00	224.24	661.86	108.13	−42.90	7.76	37.79
Ⅴ	200.00	122.20	440.31	19.21	−76.89	−1.64	13.74
	273.15	138.49	480.76	28.73	−71.82	−0.44	19.18
	298.15	144.36	493.14	32.27	−70.38	−0.04	20.94
	500.00	189.81	578.85	66.13	−61.83	3.30	34.22
	700.00	224.36	648.50	107.72	−56.26	6.61	45.99
Ⅵ	200.00	122.17	432.31	19.13	−84.89	−1.23	15.75
	273.15	138.43	472.75	28.65	−79.83	−0.03	21.78
	298.15	144.31	485.12	32.19	−78.40	0.37	23.74
	500.00	189.80	570.81	66.04	−69.87	3.70	38.64
	700.00	224.36	640.46	107.64	−64.30	7.02	52.03

① $\Delta S_T = (S_T^{\ominus})_i - 2(S_T^{\ominus})_{\text{I}}$, $\Delta H_T = (H_T^{\ominus} + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_i - 2(H_T^{\ominus} + E(\text{HF}) + \text{ZPE})_{\text{I}}$, $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$($i$ = Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ)。

度下，各二聚体的 $C_p^{\ominus}$ 值均很接近；分子间相互作用使各二聚体的 $C_p^{\ominus}$ 值均比相应单体的 $2\times C_p^{\ominus}$ 值大 15.66～16.58 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。由单体形成二聚体时，体系的有序度增加，故熵值减小($\Delta S_T<0$)，但减小值随温度升高而下降。在低温下，分子间相互作用使聚合过程的焓值变小($\Delta H_T<0$)，是放热过程；而在温度较高时，由单体变为二聚体是吸热过程，表明分子间的相互作用随温度升高而减弱。由公式 $\Delta G_T=\Delta H_T-T\Delta S_T$，求得不同温度下的 ΔG_T 值。在各温度下，均以Ⅱ的 ΔG_T 最小，进一步证明二聚体Ⅱ最为稳定。在室温下，由Ⅰ→Ⅱ的 ΔG 为 18.17 $kJ\cdot mol^{-1}$，表明二聚不能自发进行。其相应平衡常数为 0.0007，说明此温度下叠氮甲烷主要以单体形式存在。随温度增加，二聚体所占比例进一步变小。

5.3 叠氮乙烷二聚体的分子间相互作用

叠氮乙烷是有机叠氮化物中简单典型的具有爆炸性的化合物。过去的研究仅限于叠氮乙烷单体的几何构型和构象、电子结构、光谱以及热分解等性质[34,36,39,43,46,49,52～54]，对其二聚体的研究则未见报道。我们通过 *ab initio* 计算求得叠氮乙烷二聚体的全优化几何构型、电子结构、结合能以及由单体形成二聚体的热力学性质变化，为进一步深入研究提供了大量基础数据[71]。

5.3.1 几何构型

叠氮乙烷及其二聚体的 HF/6-311++G** 全优化几何构型和其中分子间较短距离如图 5.4 所示，部分几何参数列于表 5.12。图 5.4 中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ分别近似地属于 C_s、C_1、C_1 和 C_i 点群。由图 5.4 可见，在叠氮乙烷的三种全优化二聚体中，Ⅱ有两个接触点，且其中一个分子间距离较小(0.2951 nm)；Ⅳ虽有两个接触点，但分子间距离较大(0.3081 nm)；Ⅲ只有一个接触点，但分子间距离较短(0.2950 nm)。所以从分子间距离只能大体判断Ⅱ最稳定。

由表 5.12 可见，Ⅳ中两子体系的相应键长几乎相等，二聚几未引起几何变化。与单体Ⅰ相比，各二聚体仅在接触点附近的键长有较大变化，如Ⅱ的 $N_2—N_3$ 和 $N_3—C_4$ 键长均增加 0.2 pm，而 $C_{14}—H_{16}$ 键长减小 0.2 pm；Ⅲ的 $N_2—N_3$ 键长增加 0.2 pm，而 $C_{14}—H_{17}$ 键长减小 0.2 pm；对于Ⅳ，$N_3—C_4$ 和 $N_{13}—C_{14}$ 键长均增加 0.2 pm。与单体Ⅰ相比，三种二聚体的键角变化均小于 0.50°，二面角变化均小于 4.00°，说明聚合和分子间作用未造成各单体较大的扭曲，对内旋转的影响也很小。

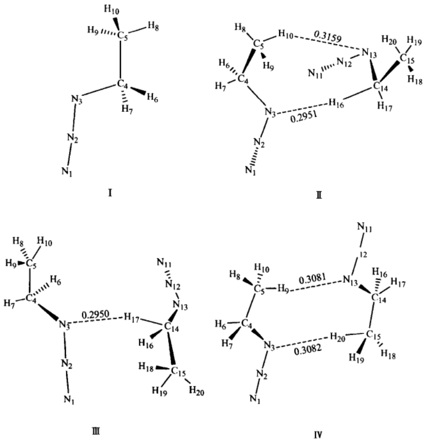


图 5.4　叠氮乙烷单体及其二聚体的全优化几何构型和分子间距离(nm)

表 5.12　$CH_3CH_2N_3$ 和 $(CH_3CH_2N_3)_2$ 的 HF/6-311++G** 优化键长(nm)

键长	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$N_1—N_2$	0.1096	0.1095	0.1095	0.1096
$N_2—N_3$	0.1223	0.1225	0.1225	0.1223
$N_3—C_4$	0.1474	0.1476	0.1475	0.1476
$C_4—C_5$	0.1517	0.1517	0.1516	0.1516
$C_4—H_6$	0.1088	0.1088	0.1088	0.1088
$C_4—H_7$	0.1088	0.1088	0.1088	0.1088
$C_5—H_8$	0.1086	0.1086	0.1086	0.1086
$C_5—H_9$	0.1084	0.1085	0.1085	0.1084
$C_5—H_{10}$	0.1084	0.1084	0.1084	0.1085

续表

键长	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
N_{11}—N_{12}	(0.1096)[①]	0.1096	0.1096	0.1096
N_{12}—N_{13}	(0.1223)	0.1222	0.1222	0.1223
N_{13}—C_{14}	(0.1474)	0.1476	0.1475	0.1476
C_{14}—C_{15}	(0.1517)	0.1516	0.1517	0.1516
C_{14}—H_{16}	(0.1088)	0.1086	0.1089	0.1088
C_{14}—H_{17}	(0.1088)	0.1089	0.1086	0.1088
C_{15}—H_{18}	(0.1086)	0.1086	0.1086	0.1086
C_{15}—H_{19}	(0.1084)	0.1085	0.1085	0.1085
C_{15}—H_{20}	(0.1084)	0.1085	0.1085	0.1084

① 括号内数据为孤立叠氮乙烷分子的键长。

5.3.2 电荷分布和转移

表5.13给出经自然集居分析所得各原子上净电荷。由表5.13参照图5.4可见,原子电荷变化较大的多为两子体系的邻近原子。与单体Ⅰ相比,Ⅱ的N_3负电荷增加0.0133 e,与之相连接的H_{16}正电荷增加0.0189 e。通过子体系内化学键作

表5.13 $CH_3CH_2N_3$和$(CH_3CH_2N_3)_2$的HF/6-311++G自然原子电荷(e)**

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
N_1	−0.0577	−0.0492	−0.0444	−0.0604
N_2	0.3236	0.3243	0.3237	0.3242
N_3	−0.4941	−0.5074	−0.5101	−0.4951
C_4	−0.1118	−0.1111	−0.1108	−0.1105
C_5	−0.5007	−0.5055	−0.5020	−0.5075
H_6	0.1509	0.1543	0.1534	0.1499
H_7	0.1509	0.1510	0.1510	0.1523
H_8	0.1755	0.1768	0.1769	0.1749
H_9	0.1817	0.1786	0.1791	0.1941
H_{10}	0.1817	0.1887	0.1839	0.1781
N_{11}	(−0.0577)[①]	−0.0681	−0.0687	−0.0604
N_{12}	(0.3236)	0.3285	0.3308	0.3242
N_{13}	(−0.4941)	−0.4940	−0.4938	−0.4951
C_{14}	(−0.1118)	−0.1189	−0.1177	−0.1105
C_{15}	(−0.5007)	−0.4995	−0.4997	−0.5075
H_{16}	(0.1509)	0.1698	0.1473	0.1523
H_{17}	(0.1509)	0.1477	0.1669	0.1499
H_{18}	(0.1755)	0.1752	0.1745	0.1749
H_{19}	(0.1817)	0.1795	0.1798	0.1781
H_{20}	(0.1817)	0.1793	0.1799	0.1941

① 括号内数据为孤立叠氮乙烷分子的自然原子电荷。

用或超共轭作用,使 N_1 负电荷减少 0.0085 e,而 N_{11} 负电荷增加 0.0104 e,同时 C_5 和 C_{14} 负电荷分别增加 0.0048 和 0.0071 e。两子体系间有 0.0005 e 净电荷转移。Ⅲ的 N_3 负电荷和 H_{17} 正电荷均增加 0.0160 e,两子体系间的净电荷转移数为 0.0007 e。对于Ⅳ,H_9 和 H_{20} 正电荷均增加 0.0124 e,由于 N_3—H_{20} 和 N_{13}—H_9 间距几乎相等,具中心对称,故两子体系间无净电荷传递。

求得Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的偶极矩分别为 2.05、1.78、2.62 和 0.01 Debye。因存在对称中心,故Ⅳ的偶极矩接近为 0。

5.3.3 相互作用能

表 5.14 列出在 MP2/6-311++G**//HF/6-311++G** 水平下求得的二聚体中分子间相互作用能,其中包括 HF 计算结果 ΔE(HF)、经 MP2 校正结果 ΔE(MP2)、经 BSSE 校正和 ZPE 校正的结果 $\Delta E(\mathrm{HF})_C$、$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$ 和 $\Delta E(\mathrm{MP2})_{C,ZPEC}$。

表 5.14　总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol⁻¹)

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
E(HF)	−635293.20	−1270593.40	−1270593.09	−1270590.57
E(MP2)	−637468.39	−1274956.87	−1274955.25	−1274948.92
ZPE	219.80	441.63	441.51	440.97
ΔE(HF)		−7.00	−6.69	−4.17
ΔE(MP2)		−20.08	−18.46	−12.13
$\Delta E(\mathrm{HF})_C$		−4.07	−3.68	−2.30
$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$		−12.26	−10.85	−7.73
$\Delta E(\mathrm{MP2})_{C,ZPEC}$		−10.45	−9.15	−6.51

由表 5.14 可见,未校正相互作用能[ΔE(HF)、ΔE(MP2)]以及校正相互作用能[$\Delta E(\mathrm{HF})_C$、$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$、$\Delta E(\mathrm{MP2})_{C,ZPEC}$]的大小排序均为:Ⅱ>Ⅲ>Ⅳ。三种二聚体的相关相互作用能 ΔE^{MP2} 分别占 ΔE(MP2)的 65.14%,63.76% 和 65.62%,可见电子相关效应较强,这是由于叠氮基 π 电子具有较强的离域性和孤对电子较多所引起,因而进行电子相关相互作用能校正是非常重要的。此外,三种二聚体在 MP2/6-311++G** 水平下的 BSSE 校正能量分别为 7.82、7.61 和 4.40 kJ·mol⁻¹,表明进行 BSSE 校正也是必要的。相比之下,ZPE 校正则较为次要。经电子相关、BSSE 和 ZPE 校正后,叠氮乙烷二聚体的最大相互作用能为 −10.45 kJ·mol⁻¹,属于构型Ⅱ。

5.3.4 自然键轨道分析

在 HF/6-311++G** 水平下对 $CH_3CH_2N_3$ 和 $(CH_3CH_2N_3)_2$ 进行自然键轨道(NBO)分析。表 5.15 给出电子供体(donor)轨道 i 与电子受体(acceptor)轨道 j 之间的相互作用稳定化能 ΔE。稳定化能 ΔE 越大,表示 i 和 j 的相互作用越强,即 i 提供电子给 j 的倾向越大。

表 5.15　HF/6-311++G** 水平的 $(CH_3CH_2N_3)_2$ 部分自然键轨道分析结果①

二聚体	电子供体轨道(i)	电子受体轨道(j)	稳定化能/kJ·mol⁻¹
Ⅱ	LP(1)N_3	BD*(1)C_{14}—H_{16}	2.43
	LP(1)N_{13}	BD*(1)C_5—H_{10}	0.29
	LP(2)N_{13}	BD*(1)C_5—H_{10}	0.75
Ⅲ	LP(1)N_3	BD*(2)N_{11}—N_{12}	0.21
	LP(1)N_3	BD*(1)C_{14}—H_{17}	1.97
Ⅳ	LP(1)N_3	BD*(1)C_{15}—H_{20}	1.09
	LP(2)N_3	BD*(1)C_{15}—H_{20}	0.75
	LP(1)N_{13}	BD*(1)C_5—H_9	1.09
	LP(2)N_{13}	BD*(1)C_5—H_9	0.75

① BD 和 BD* 分别表示成键轨道和反键轨道;LP 表示孤对电子。对于成键轨道 BD 和反键轨道 BD*,(1)和(2)表示 σ 轨道和 π 轨道。对孤对电子 LP,(1)和(2)分别表示第一对孤对电子和第二对孤对电子。表中只给出稳定化能大于 0.21 $kJ\cdot mol^{-1}$的数值。

由表 5.15 可见,Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的最大稳定化能分别为 2.43、1.97 和 1.09 $kJ\cdot mol^{-1}$,其排序与结合能一致,均为Ⅱ>Ⅲ>Ⅳ。在结合能最大的构型Ⅱ中,N_3 的孤对电子(1)对 C_{14}—H_{16}的 σ 反键轨道的稳定化能为 2.43 $kJ\cdot mol^{-1}$,N_{13}的孤对电子(1)和(2)对 C_5—H_{10}的 σ 反键轨道之间的稳定化能分别为 0.29 和 0.75 $kJ\cdot mol^{-1}$,从而表明,在二聚体Ⅱ的子体系之间,相互作用主要发生在 N_3 的孤对电子与 C_{14}—H_{16}的反键轨道之间。类似分析表明,Ⅲ和Ⅳ中子体系间的相互作用主要发生在叠氮基的两个端 N 的孤对电子(1)和最邻近的 C—H 反键轨道之间。

5.3.5 热力学性质

在振动分析基础上,基于统计热力学方法,用 HF 频率(校正因子为 0.89[76])计算了叠氮乙烷及其二聚体在不同温度下的标准恒压热容($C_p^{\ominus}$)、标准熵($S_T^{\ominus}$)和标准焓($H_T^{\ominus}$)列于表 5.16。

表 5.16　不同温度下 $CH_3CH_2N_3$ 和 $(CH_3CH_2N_3)_2$ 的热力学性质①

构型	T /K	$C_p^{\ominus}$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$S_T^{\ominus}$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$H_T^{\ominus}$ /kJ·mol⁻¹	ΔS_T /J·mol⁻¹·K⁻¹	ΔH_T /kJ·mol⁻¹	ΔG_T /kJ·mol⁻¹
Ⅰ	200.00	67.30	284.62	10.07			
	298.15	85.25	314.77	17.54			
	400.00	104.47	342.52	27.21			
	500.00	121.54	367.71	38.53			
	600.00	136.21	391.20	51.44			
	700.00	148.67	413.16	65.70			
	800.00	159.29	433.72	81.11			
Ⅱ	200.00	150.49	475.40	22 .19	−93.84	−3.14	15.63
	298.15	186.63	542.10	38.70	−87.44	−1.57	24.50
	400.00	225.19	602.37	59.69	−82.67	0.08	33.15
	500.00	259.41	656.39	83.96	−79.03	1.71	41.23
	600.00	288.79	706.35	111.41	−76.05	3.34	48.97
	700.00	313.75	752.79	141.57	−73.53	4.98	56.45
	800.00	335.00	796.11	174.04	−71.33	6.63	63.69
Ⅲ	200.00	150.47	477.83	22.22	−91.41	−2.91	15.37
	298.15	186.62	544.51	38.73	−85.03	−1.34	24.01
	400.00	225.21	604.79	59.72	−80.25	0.31	32.41
	500.00	259.44	658.81	83.99	−76.61	1.94	40.25
	600.00	288.82	708.78	111.44	−73.62	3.57	47.74
	700.00	313.78	755.22	141.61	−71.10	5.22	54.99
	800.00	335.03	798.55	174.08	−68.89	6.87	61.98
Ⅳ	200.00	150.83	495.38	22.53	−73.86	−0.56	14.21
	298.15	186.88	562.19	39.08	−67.35	1.05	21.13
	400.00	225.36	622.53	60.09	−62.51	2.72	27.72
	500.00	259.53	676.57	84.37	−58.85	4.36	33.79
	600.00	288.88	726.56	111.83	−55.84	6.00	39.50
	700.00	313.83	773.01	142.00	−53.31	7.65	44.97
	800.00	335.07	816.34	174.47	−51.10	9.30	50.18

① $\Delta S_T=(S_T^{\ominus})_i-2(S_T^{\ominus})_{\text{I}}$，$\Delta H_T=(H_T^{\ominus}+E(\text{HF})+\text{ZPE})_i-2(H_T^{\ominus}+E(\text{HF})+\text{ZPE})_{\text{I}}$，$\Delta G_T=\Delta H_T-T\Delta S_T$（$i$ = Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ）。

不难发现，同一温度下，二聚体的 $C_p^{\ominus}$ 值对应地很接近；同时，分子间相互作用使二聚体的 $C_p^{\ominus}$ 值均比单体的 $2\times C_p^{\ominus}$ 值大 15.87～16.49 J·mol⁻¹·K⁻¹。由单体形成二聚体时，体系的有序度增加，故熵值减小（$\Delta S_T<0$），但减小值随温度升高而下降。低温下，分子间相互作用使聚合过程焓值变小（$\Delta H_T<0$），是放热过程；温度较高时，由单体变为二聚体是吸热过程，表明分子间的相互作用随温度的升高而减弱。在同一温度下，$(\Delta H_T)_{\text{IV}}>(\Delta H_T)_{\text{III}}>(\Delta H_T)_{\text{II}}$，进一步说明Ⅳ、Ⅲ和Ⅱ的分

子间相互作用依次增强。由 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 求得不同温度下的 ΔG_T 值,发现同一温度下,$(\Delta G_T)_{\text{Ⅱ}} > (\Delta G_T)_{\text{Ⅲ}} > (\Delta G_T)_{\text{Ⅳ}}$,即在 0 K 下结合能较大的构型Ⅱ,在各温度下的 ΔG_T 值反而较大。这是由于单体形成二聚体时,熵值减小顺序为:$(\Delta S_T)_{\text{Ⅱ}} > (\Delta S_T)_{\text{Ⅲ}} > (\Delta S_T)_{\text{Ⅳ}}$,Ⅱ的熵值减小最大,其聚合过程主要由熵变控制。在室温下,由Ⅰ→Ⅱ的 ΔG 为 24.50 kJ·mol^{-1},其相应平衡常数为 5.10×10^{-5},说明此温度下叠氮乙烷主要以单体形式存在。随着温度的增加,二聚体所占比例进一步变小。

5.4 叠氮乙烯二聚体的分子间相互作用

叠氮乙烯是最简单典型的具有爆炸性的不饱和有机叠氮化物,过去的研究仅限于它的单体几何构型、电子结构和振动光谱等性质[34,55~56]。我们通过从头计算方法求得叠氮乙烯二聚体的全优化几何构型、电子结构、结合能以及由单体形成二聚体的热力学性质变化,为不饱和有机叠氮高能体系中分子间相互作用的理论研究提供了首例和基础数据[72]。

5.4.1 几何构型

叠氮乙烯及其二聚体的 HF/6-311++G** 全优化几何构型和分子间最短距离如图 5.5 所示,部分几何参数列于表 5.17。由图 5.5 可见,在二聚体的 3 种构型中,

表 5.17 CH_2CHN_3 和 $(CH_2CHN_3)_2$ 的 HF/6-311++G** 优化键长(nm)

键长	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
$N_1—N_2$	0.1093	0.1092	0.1092	0.1093
$N_2—N_3$	0.1230	0.1232	0.1233	0.1232
$N_3—C_4$	0.1411	0.1411	0.1414	0.1414
$C_4—C_5$	0.1318	0.1318	0.1317	0.1317
$C_4—H_6$	0.1079	0.1078	0.1078	0.1078
$C_5—H_7$	0.1073	0.1073	0.1073	0.1073
$C_5—H_8$	0.1075	0.1075	0.1075	0.1074
$N_9—N_{10}$	(0.1093)①	0.1092	0.1093	0.1093
$N_{10}—N_{11}$	(0.1230)	0.1232	0.1230	0.1229
$N_{11}—C_{12}$	(0.1411)	0.1411	0.1413	0.1413
$C_{12}—C_{13}$	(0.1318)	0.1318	0.1318	0.1318
$C_{12}—H_{14}$	(0.1079)	0.1078	0.1077	0.1078
$C_{13}—H_{15}$	(0.1073)	0.1073	0.1074	0.1074
$C_{13}—H_{16}$	(0.1075)	0.1075	0.1075	0.1075

① 括号内数据为孤立叠氮乙烯分子的键长。

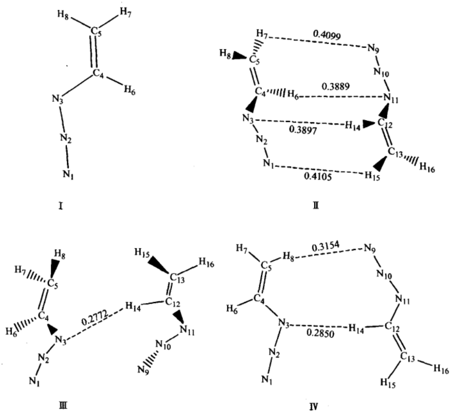


图 5.5　叠氮乙烯单体和二聚体的全优化几何构型和分子间距离(nm)

Ⅱ有 4 个接触点,但分子间距离大(0.3889 nm);Ⅲ只有一个接触点,但分子间距离小(0.2772 nm);Ⅳ有两个接触点,但分子间距离较大(0.2850 nm)。所以基于 HF 水平的优化结构,仅从分子间距离无法判断它们的稳定性排序。

由表 5.17 可见,与单体Ⅰ相比,二聚体Ⅱ的 $N_2—N_3$ 和 $N_{10}—N_{11}$键均增长 0.2 pm;Ⅲ的 $N_2—N_3$、$N_3—C_4$ 和 $N_{11}—C_{12}$键长分别增长 0.3、0.3 和 0.2 pm;对于Ⅳ,$N_2—N_3$、$N_3—C_4$ 和 $N_{11}—C_{12}$键长分别增加 0.2、0.3 和 0.2 pm。与单体Ⅰ相比,3 种二聚体的键角和二面角变化分别在 0.50°和 5.00°之内,说明聚合和分子间作用未造成各单体较大的扭曲,对内旋转的影响也很小。

5.4.2　电荷分布和转移

表 5.18 给出经自然集居分析所得各原子上净电荷。由表 5.18 参照图 5.5 可见,原子电荷变化较大的多是两子体系邻近的原子。与单体相比,二聚体Ⅱ的 N_3 和 N_{11}负电荷分别增加 0.0075 e 和 0.0076 e;N_1 和 N_9 负电荷均减少 0.0081 e,与

之相连接的 H_{15}和 H_7 正电荷分别增加 0.0009 e 和 0.0008 e；C_5 和 C_{13}负电荷分别增加 0.0090 e 和 0.0089 e；由于 N_3—H_{14}和 N_{11}—H_6 以及 N_1—H_{15}和 N_9—H_7 的间距几乎相等，结构较对称，致使两子体系间无净电荷传递。由类似分析可知，二聚体Ⅲ的 N_3 负电荷增加 0.0191 e，与之相连接的 H_{14}正电荷增加 0.0177 e，两子体系之间的净电荷转移为 0.0024 e。对于二聚体Ⅳ，N_3 电荷变化较大，负电荷增加 0.0132 e，N_9 的负电荷增加 0.0092 e，与 N_3 和 N_9 分别相连接的 H_{14}和 H_8 的正电荷分别增加 0.0153 e 和 0.0007 e，Ⅳ中 N_3—H_{14}和 N_9—H_8 间距相差较大，两子体系发生 0.0020 e 净电荷转移。

表 5.18　CH_2CHN_3 和 $(CH_2CHN_3)_2$ 的 HF/6-311++G 自然原子电荷(e)**

原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
N_1	-0.0192	-0.0111	-0.0042	-0.0098
N_2	0.3196	0.3227	0.3199	0.3187
N_3	-0.4731	-0.4806	-0.4922	-0.4863
C_4	0.0248	0.0281	0.0244	0.0222
C_5	-0.3875	-0.3965	-0.3858	-0.3829
H_6	0.1624	0.1650	0.1654	0.1644
H_7	0.1849	0.1857	0.18745	0.1869
H_8	0.1881	0.1867	0.1874	0.1888
N_9	(-0.0192)①	-0.0111	-0.0252	-0.0284
N_{10}	(0.3196)	0.3226	0.3239	0.3242
N_{11}	(-0.4731)	-0.4807	-0.4745	-0.4722
C_{12}'	(0.0248)	0.0281	0.0199	0.0218
C_{13}	(-0.3875)	-0.3964	-0.3958	-0.3942
H_{14}	(0.1624)	0.1650	0.1801	0.1777
H_{15}	(0.1849)	0.1858	0.1834	0.1825
H_{16}	(0.1881)	0.1867	0.1858	0.1866

① 括号内数据为孤立叠氮乙烯分子的自然原子电荷。

5.4.3　相互作用能

表 5.19 列出在 HF/6-311++G** 全优化构型下二聚体的分子间相互作用能，其中包括 HF 计算结果 ΔE(HF)、经 MP2 校正结果 ΔE(MP2)、经 BSSE 校正和再经 ZPE 校正的结果 $\Delta E(MP2)_C$ 和 $\Delta E(MP2)_{C,ZPEC}$。3 种二聚体的相关相互作用能 ΔE^{MP2}分别占 ΔE(MP2)的 67.06%，55.06%和 54.02%，可见电子相关效应较强，归因于叠氮基 π 电子较强的离域性和孤对电子较多，说明进行电子相关相互作用能校正非常重要。此外，3 种二聚体的 BSSE 校正能分别为 6.77、6.22 和 4.51 $kJ\cdot mol^{-1}$，表明进行 BSSE 校正也很必要。3 种二聚体的 ZPE 校正值分别为 1.59、1.65 和 1.44 $kJ\cdot mol^{-1}$，相对较为次要。经电子相关、BSSE 和 ZPE 校正后叠

氮乙烯二聚体的最大相互作用能为 -8.66 kJ·mol^{-1}，对应于构型Ⅱ。3 种二聚体的稳定性次序为Ⅱ>Ⅲ>Ⅳ。何以Ⅱ中分子间距离大，但结合能却较大，主要是接触点较多所造成，也可能应与优化构型的水平不够高有关。

表 5.19　总能量、零点能和相互作用能(kJ·mol^{-1})

能量	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
E(HF)	-632168.55	-1264342.65	-1264344.11	-1264342.87
E(MP2)	-634266.81	-1268550.46	-1268549.21	-1268546.17
ZPE	154.59	310.77	310.83	310.62
ΔE(HF)		-5.55	-7.01	-5.77
ΔE(MP2)		-16.85	-15.60	-12.55
$\Delta E(\text{HF})_C$		-2.42	-4.94	-4.19
$\Delta E(\text{MP2})_C$		-10.08	-9.38	-8.04
$\Delta E(\text{MP2})_{C,ZPEC}$		-8.66	-7.91	-6.76

5.4.4　自然键轨道分析

在 HF/6-311++G** 水平下对 CH_2CHN_3 和 $(CH_2CHN_3)_2$ 进行自然键轨道(NBO)分析。表 5.20 给出电子供体轨道 i 与电子受体轨道 j 之间的相互作用稳定化能 E。由表 5.20 可见，在结合能最大的构型Ⅱ中，N_3 的孤对电子(2)对 C_{12}—C_{13}的 σ 反键轨道以及 N_{11}的孤对电子(2)对 C_4—C_5 的 σ 反键轨道之间的稳定化能均为 0.46 kJ·mol^{-1}；N_1—N_2 和 N_9—N_{10}的 σ 反键轨道分别对 C_{12}—C_{13}和 C_4—C_5 的 σ 反键轨道的稳定化能均为 0.42 kJ·mol^{-1}。这便具体展示了二聚体子体系间的相互作用的根由和本质。类似分析表明，Ⅲ和Ⅳ中子体系间的相互作用主要发生在叠氮基端 N 的孤对电子和最邻近的 C—H 反键轨道之间。

表 5.20　$(CH_2CHN_3)_2$ 的部分自然键轨道分析①

二聚体	电子供体轨道(i)	电子受体轨道(j)	稳定化能/kJ·mol^{-1}
Ⅱ	LP(2)N_3	BD*(2)C_{12}—C_{13}	0.46
	BD*(2) N_1—N_2	BD*(2) C_{12}—C_{13}	0.42
	LP(2)N_{11}	BD*(2) C_4—C_5	0.46
	BD*(2) N_9—N_{10}	BD*(2) C_4—C_5	0.42
Ⅲ	LP(1)N_3	BD*(1)C_{12}—H_{14}	4.31
Ⅳ	LP(1)N_3	BD*(1)C_{12}—H_{14}	3.77
	LP(1)N_9	BD*(1)C_5—H_8	0.46

① BD 和 BD* 分别表示成键轨道和反键轨道；LP 表示孤对电子。对于成键轨道 BD 和反键轨道 BD*，(1)和(2)表示 σ 轨道和 π 轨道。对孤对电子 LP，(1)和(2)分别表示第一对孤对电子和第二对孤对电子。表中仅给出稳定化能大于 0.21 kJ·mol^{-1}的数值。

5.4.5 热力学性质

叠氮乙烯及其二聚体在不同温度下的标准摩尔恒压热容($C_p^{\ominus}$)、标准摩尔熵($S_T^{\ominus}$)和标准摩尔焓($H_T^{\ominus}$)列于表5.21。由表可见,同一温度下二聚体的 $C_p^{\ominus}$ 值对应地很接近;同时分子间相互作用使二聚体的 $C_p^{\ominus}$ 值均比相应单体的2 $C_p^{\ominus}$ 值大16.00 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。由单体形成二聚体时,体系的有序度增加,故熵值减小($\Delta S_T < 0$),但减小值随温度升高而下降。低温下,分子间相互作用使聚合过程焓值变小($\Delta H_T < 0$),是放热过程;温度较高时,由单体变为二聚体是吸热过程($\Delta H_T > 0$),表明分子间相互作用随温度升高而减弱。在同一温度下,$(\Delta H_T)_{Ⅱ} > (\Delta H_T)_{Ⅳ} > (\Delta H_T)_{Ⅲ}$。由 $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ 求得不同温度下的 ΔG_T 值。发现在三种二聚体中,0 K下结合能最大的构型Ⅱ,其各温度下的 ΔG_T 值反而较大,即不能自发地从Ⅰ→Ⅱ的趋势较强;这是因为在同一温度(273.15 K)下,它的焓变最大(-0.82 $kJ \cdot mol^{-1}$),而熵变最小(-74.22 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)、且需乘以较大因子 T,从 ΔG_T 公式求得 ΔG 便较大。可见这里的聚合过程主要由熵变所控制,焓变相对较为次要;故在同一温度下,$(\Delta G)_{Ⅱ} > (\Delta G)_{Ⅲ} > (\Delta G)_{Ⅳ}$。

表5.21 不同温度下 CH_2CHN_3 和 $(CH_2CHN_3)_2$ 的热力学性质①

构型	T /K	$C_p^{\ominus}$ /$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$S_T^{\ominus}$ /$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$H_T^{\ominus}$ /$kJ \cdot mol^{-1}$	ΔS_T /$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	ΔH_T /$kJ \cdot mol^{-1}$	ΔG_T /$kJ \cdot mol^{-1}$
Ⅰ	273.15	72.97	292.69	14.06			
	298.15	77.18	299.27	15.94			
	500.00	106.08	346.44	34.61			
	700.00	125.48	385.42	57.89			
Ⅱ	273.15	162.09	511.16	31.43	−74.22	−0.82	19.45
	298.15	170.58	525.72	35.59	−72.82	−0.42	21.29
	500.00	228.65	628.53	76.24	−64.35	2.89	35.07
	700.00	267.52	712.06	126.11	−58.78	6.20	47.35
Ⅲ	273.15	162.17	513.11	31.54	−72.27	−2.12	17.62
	298.15	170.64	527.68	35.70	−70.86	−1.72	19.41
	500.00	228.57	630.48	76.34	−62.40	1.58	32.78
	700.00	267.43	713.98	126.19	−56.86	4.87	44.67
Ⅳ	273.15	162.32	523.77	31.68	−61.61	−0.93	15.90
	298.15	170.76	538.35	35.84	−60.19	−0.53	17.42
	500.00	228.61	641.19	76.50	−51.69	2.79	28.64
	700.00	267.45	724.69	126.35	−46.15	6.08	38.39

① $\Delta S_T = (S_T^{\ominus})_i - 2(S_T^{\ominus})_{Ⅰ}$, $\Delta H_T = (H_T^{\ominus} + E(HF) + ZPE)_i - 2(H_T^{\ominus} + E(HF) + ZPE)_{Ⅰ}$, $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$(i = Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ)。

参 考 文 献

[1] Smith P A S. Physics and chemistry of org. azides. Chem. Phys., 1959, 19: 515～568

[2] Labbe G. Decomposition and addition of organic azides. Chem. Pevs., 1969, 69: 345～363

[3] Franket M B, Wilson E R, Woolery D O. Energetic azido compounds. AD-A 083770, 1980

[4] Witucki E F, Nuys V, Flanagan J E, Hills W. Azido ester. U. S. Pantent 4432814, 1984

[5] Flanagan J E, Hills W, Wilson E R, Valley S. Advanced monopropellent. U. S. Pantent 427466, 1984

[6] Witucki E F, Nuys V, Flanagan J E, Hills W. Azido nitranmine ethers. U. S. Pantent 4440687, 1984

[7] Franket M B, Witucki E F, Nuys V. Axido fluorodinitro amine. U. S. Pantent 4432815, 1984

[8] Gilbert E E. Propellant composition. U. S. Pantent 4568339, 1986

[9] Wilson E R, Valley S, Franket M B. Azide-terminated azido compounds as energetic plasticizers for propellants. U. S. Pantent 4781861, 1988

[10] Flanagan J E, Hills W. Azidodinitro propellants. U. S. Pantent 4797168, 1989

[11] Eisete S, Menke K, Schubert H. Solide rocket fuel. U. S. Pantent 4938813, 1990

[12] Mitarai Y, Anan T, Iriea, Ohuchi S, Tamura N. Physical properties of AMMO polymer. Industrial Powder, 1990, 51: 240～245

[13] Bazaki H, Kubota N. Energetics of AMMO. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16(2): 68～72

[14] Stacer R G, Husband D M. Molecular structure of the ideal solid propellant binder. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 167～176

[15] Nakashita G, Kubota N. Energetic of nitro/azidelants. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 177～181

[16] Fair H D, Walker R F. Energetic Materials I, Physics and Chemistry of the Inorganic azides, New York and London, 1977

[17] 王乃兴. 有机叠氮化合物及其衍生物研究. 火炸药, 1992, (1): 39～41

[18] Schei S H, Priebe H, Nielsen C J, Klaeboe P. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides: part Ⅱ.2-azido-1,3-butadiene. J. Mol. Struct., 1986, 147: 203～215

[19] Klaeboe P, Kosa K, Nielsen C J, Priebe H. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides: part Ⅷ. 3-azidopropene (allylazide). J. Mol. Struct., 1988, 176: 107～122

[20] Klaeboe P, Nielsen C J. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides. Part Ⅹ. Teubner-Texte. Phys., 1988, 20: 125～139

[21] Sjogren C E, Priebe H, Salzzer R. Vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides: part Ⅶ. Azido-2-butyne. J. Mol. Struct., 1987, 162: 41～56

[22] Klaeboe P, Kosa K, Sjogren C E, Priebe H. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides: part Ⅵ. Azidoacetonitrile. J. Mol. Struct., 1987, 160: 245～257

[23] Klaeboe P, Nielsen C J, Priebe H, Schei S H, SjØgren C E. The vibratonal spectra, molecular structure and conformation of organic azides. Ⅰ. A survey. J. Mol. Struct., 1986, 141: 161～172

[24] Costa M L, Ferreira M A A. Uvpes of some aliphatic azides. Part Ⅰ. J. Mol. Struct, 1988, 175: 417～422

[25] Costa M L, Costa Cabral B J, Ferreira M A A. Uvpes of some aliphatic azides. Part Ⅱ. J. Mol. Struct., 1990, 220: 315～319

[26] Costa M L, Costa Cabral B J, Ferreira M A A. Uvpes of some aliphatic azides. Part Ⅲ. J. Mol. Struct., 1991, 249: 181～188

[27] Gatial A, Klaeboe P, Nielsen C J, Priebe H. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides: part Ⅺ. An ab initio, IR matrix isolation and raman temperature study of 3-azidopropene (allylazide). J. Mol. Struct. (Theochem), 1989, 200: 443～462

[28] Brockway L O, Pauling l. The electron diffraction study of hydrazoic acid. J. Am. Chem. Soc., 1936, 19: 860～862

[29] Kewley R, Sastry K V L N, Winnewisser M. Microwave and millimeter wave spectra of hydrazoic acid. J. Mol. Spectrosc., 1964, 12: 387～401

[30] Bendtsen J, Winnewisser M. Ground state spectroscopic constants and dipole moment of hydrazoic acid, $H^{14}N_3$. Chem. Phys. Lett., 1975, 33: 141～145

[31] Lee T H, Colton R J, White M G, Rabalais J W. Electronic structure of hydrazoic acid and the azide ion from X-ray and ultraviolet electron spectroscopy. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97: 4845～4851

[32] Winnewisser B P. The substitution structure of hydrazoic acid HNNN. J. Mol. Struct., 1980, 82: 220～223

[33] Sevin A, LeRoux J P, Bigot B, Devaquet A. Theoretical ab initio SCF-CI study of the photochemical behavior of hydrazoic acid and related species. Chem. Phys., 1980, 45: 305～314

[34] Nielsen C J, Sjogren C E. The vibrational spectra, molecular structure and conformation of organic azides: part Ⅳ. An ab initio study of hydrazoic acid, azidomethane, azidoethane, azidoethene and azidomethannal. J. Mol. Struct. (Theochem), 1987, 150: 361～379

[35] Murgich J, Aray Y. ^{14}N nuclear quadrupole resonance and ab initio MO study of organic azides. J. Chem. Phys., 1987, 87: 3580～3585

[36] Cabral Cabral B J, Costa M L, Ferreira M A A. Molecular structure and ionization energies of azides: an ab initio study of hydrazoic acid, methyl azide and ethyl azide. J. Mol. Struct. (Theochem), 1993, 281: 185～193

[37] Costa Cabral B J, Costa M L. Density functional study of molecular properties of hydrazoic acid and methyl azide. J. Mol. Struct. (Theochem), 1995, 343: 31～34

[38] Lock M, Gericke K H, Comes F J. Photodissociation dynamics of $HN_3(DN_3) + h\nu \rightarrow H(D) + N_3$. Chem. Phys., 1996, 213: 385～396

[39] Sklenák Ŝ, Gatial A, Biskupič S. Ab initio study of small organic azides. J. Mol. Struct. (Theochem), 1997, 397: 249～262

[40] Carlo S R, Torres J, Fairbrother D H. Thermal and Electron-Induced Reactions of hydrazoic Acid (HN_3) Adsorbed on Gold and Ice. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 6148～6157

[41] Milligan D E. Infrared spectroscopic study of the photolysis of methyl azide and methyl-d_3 azide in solid argon and carbon dioxide. J. Chem. Phys., 1961, 35: 1491～1497

[42] Salathiel W M, Curl R F Jr. Microwave spectrum of methyl azide. J. Chem. Phys., 1966, 44: 1288～1290

[43] Anderson D W W, Rankin D W H, Robertson A. Electron diffraction of the molecular structures of ethyl azide, methyl isocyanate, and methyl isothiocyanate in the gas phase. J. Mol. Struct., 1972, 14: 385～396

[44] Jacox M E, Milligan D E. Infrared spectrum of methylenimine. J. Mol. Spectrosc., 1975, 56: 333～356

[45] Bock H, Dammel R, Horner L. Analysis optimization of gas-phase reactions. 18. The pyrolysis of methyl azide. Chem. Ber., 1981, 114: 220~226

[46] Sjogren C E, Nielsen C J. The ab initio calculated molecular structures, force fields and vibrational frequencies of some organic azides. J. Mol. Struct., 1986, 142: 285~290

[47] Bock H, Dammel R. For a summary on gas-phase pyrolysis of azides . Angew, Chem. Int. Ed. Engl., 1987, 26: 489~594

[48] Bock H, Dammel R. Gas-phase pyrolysis of alkyl azides: Expremental evidence for chemical activation. J. Am. Chem. Soc., 1988, 110: 5261~5269

[49] Arenas J F, Otero J C, Sánchez-Gálvez A, Sota J. Application of SQMFF vibrational calculations to transition states: DFT and ab initio study of the kinetics of methyl azide and ethyl azide thermolysis. J. Phys. Chem. A, 1998, 102: 1146~1151

[50] Arenas J F, Marcos J I, Otero J C, Sánchez-Gálvez A. A multiconfigurational self-consistent field study of the thermal decomposition of methyl azide. J. Chem. Phys., 1999, 11: 551~561

[51] Basiuk V A, Navarro-González, Benilan Y, Raulin F. PM3, AM1, MNDO and MINDO3 semi-empirical IR spectra simulations for compounds of interest for Titan's chemistry: diazomethane, methyl azide, methyl isocyanide, diacetylene and triacetylene. Spectrochimica Acta Part A, 2001, 57: 505~511

[52] Brown R D, Godfrey P D, Winkler D A. The decomposition of ethyl azide at 870 K using microwave spectroscopy. Aust. J. Chem., 1980, 33: 1~7

[53] Nielsen C J, Kosa K, Priebe H, Sjogren C E. The Vibrational Spectra, Molecular Structure and Conformation of Organic Azides, Part Ⅸ, Azidoethane. Spectrochim. Acta part A, 1988, 44: 409~422

[54] Arenas J F, Marcos J I, López-Tocón I, Otero J C, Sota J. Potential-energy surfaces related to the thermal decomposition of ethyl azide: The role of intersystem crossings. J. Chem. Phys., 2000, 113: 2282~2289

[55] Ford R G. Microwave spetrum of vinyl azide. J. Mol. Spectrosc., 1977, 65: 273~278

[56] Badawi H M. Structural stability, vibrational assignments and C-N rotational barrier in vinyl azide. J. Mol. Struct., 2002, 579: 11~19

[57] Cai Zhenli, Wang Yifei, Xiao Heming. Ab initio study of low-lying electronic states of the N_3^+ ion. Chemical Physics, 1992, 164: 377~381

[58] 李永富, 肖鹤鸣. 叠氮根电负性的量子化学研究. 化学学报, 1993, 51 : 313~318

[59] 李永富, 肖鹤鸣. 碱金属叠氮化物电子结构和稳定性的 DV-Xa 计算研究. 无机化学学报, 1993, 9: 342~345

[60] 肖鹤鸣, 李永富, 钱建军. 碱金属和重金属叠氮化物的感度和导电性研究. 物理化学学报, 1994, 10: 235~239

[61] 李永富, 肖鹤鸣. N_3^- 及其等电子体系的电子结构和稳定性的 Ab initio 研究. 化学物理学报, 1994, 7: 39~43

[62] Xiao Heming, Li Yongfu. Banding and electronic structures of metal azides-Sensitivity and conductivity. Science in China B, 1995, 38: 538~545

[63] 肖鹤鸣, 李永富. 金属叠氮化物的能带和电子结构-感度和导电性. 中国科学(B辑), 1995, 25: 23~28

[64] 肖鹤鸣, 李永富, 高宝华, 钱建军. KN_3 和 TlN_3 的能带结构、导电性和爆炸性. 化学物理学报, 1996, 9: 246~249

[65] 肖鹤鸣，李永富. 金属叠氮化合物的能带和电子结构——感度和导电性. 科学出版社, 1996

[66] 陈兆旭，宋伟红，肖鹤鸣. 烷基叠氮化物热解机理的 AM1-MO 研究. 火炸药学报, 2001, 24: 44～46

[67] 陈兆旭，宋伟红，肖鹤鸣. 有机叠氮化物几何构型和生成热的分子轨道研究. 含能材料, 1999, 7: 103～109

[68] 李金山，肖鹤鸣. 叠氮化氢二聚体的分子间相互作用. 物理化学学报, 2000, 16: 36～40

[69] Xia Qiying, Xiao Heming, Ju Xuehai, Gong Xuedong. DFT study on cooperativity in the interactions of hydrazoic acid clusters. Inter. J. Quantum Chem., 2003, 94:279～286

[70] Xia Qiying, Xiao Heming, Ju Xuehai, Tan Jinzhi. Theoretical study on intermolecular interactions of methyl azide dimers. Journal of the Chinese Chemical Society, 2003, 50:157～164

[71] 夏其英，肖鹤鸣，居学海，贡雪东. 叠氮乙烷二聚体分子间相互作用的理论研究. 化学物理学报, 2003, in press

[72] 肖鹤鸣，夏其英，居学海. 叠氮乙烯二聚体分子间相互作用的理论研究. 南京理工大学学报(自然科学版), 2003, 27:502～508

[73] 夏其英，肖鹤鸣，居学海，贡雪东. 叠氮甲烷二聚体分子间相互作用的 ab initio 研究. 含能材料, 2003, 11:116～122

[74] Paizs B, Suhai S. Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory. J. Compu. Chem., 1998, 19: 575～584

[75] Cabaleiro-Lago E M, Rios M A. Ab Initio Study of Interactions in Hydrazine Clusters of One to Four Molecules: Cooperativity in the Interaction. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 6468～6474

[76] Pople J A, Schlegel H B, Krishnan R, Defrees D J, Binkley J S, Frisch M J, Whiteside R A, Hout R F, Hehre W J. Molecular orbital studies of vibrational frequencies. Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., 1981, 15: 269～278

第六章　其他高能体系中的分子间相互作用

前四章分别概述了硝基、硝胺、硝酸酯和叠氮类高能体系中的分子间相互作用。还有一些化合物虽不含硝基和叠氮基，即不属于四大类主要高能体系，但它们具有爆炸性或与其他爆炸物混合后具有优良的爆燃性，例如肼(NH_2NH_2)、环氧乙烷(C_2H_4O)、二氟胺(NHF_2)、过氧化氢(H_2O_2)和硝酸(HNO_3)等。有关这些体系的各种理论和实验研究报道颇多[1~18]。本章在多种理论计算水平上对它们的多聚体或是混合体的构型和结合能以及结构-性能关系，进行了研究和总结[19~24]，在提供丰富基础数据和递变规律的同时，还对理论计算方法和细节进行了评估和讨论。

6.1　$(NH_2NH_2)_2$ 体系的分子间相互作用

肼是重要化工原料，也是火箭推进剂的重要成分。以往的研究主要针对其单体。迄今为止，只有少数关于肼聚合体的理论和实验研究文献，在其势能面上找到2～3个极小点[1~3]。本节用 Berny 方法在 *ab initio*(HF、MP2)和 DFT(B3LYP)水平下对肼单体和二聚体作几何全优化，所选基组为 6-31G*、6-311G*、6-311++G*和 aug-cc-pVDZ。在 HF 和 MP2 优化结构的基础上用 Mφller-Plesset 微扰法作 MP4SDTQ 单点计算。我们共找到肼二聚体势能面上 5 个极小点，其中 2 个能量极小点是新发现的。求得各自的结合能、N—N 键内旋转及—NH_2 的 Walden 翻转对分子间相互作用的影响。分析比较了 *ab initio* 和 DFT 计算结果的异同。还探讨了基组大小对基组叠加误差(BSSE)、分子间距和相关相互作用能等的影响。

6.1.1　几何构型

计算所得 5 个稳定肼二聚体的结构如图 6.1 所示。二聚体Ⅳ属 C_1 对称性，与前人所报道的相一致[1,3]；二聚体Ⅴ与前人所得类似，但属 D_2 点群而非文献中所指 C_2 对称性；二聚体Ⅱ在先前的 *ab initio* 研究中被认为是过渡态，而在此被确证为能量极小点[1,3]。结构Ⅲ和Ⅵ分别是 C_1 和 C_i 对称性，为我们新发现的 2 个能量极小点。在二聚体Ⅴ和Ⅵ中，氨基氮原子与同一分子中另一个氨基氢原子分别作为分子间氢键的受体和给体。二聚体Ⅲ中同一分子中一个氨基既是氢键受体又是氢键给体。二聚体Ⅱ中一个子分子含 2 个给体原子，而另一个子分子含 2 个受体原子。二聚体Ⅳ中则兼有Ⅲ和Ⅱ的情形。单体属 C_2 对称性，与实验结果相一致[25]。所有二聚体中均存在 5 或 6 元环状结构。最小分子间距大小次序为：

Ⅱ(0.2314 nm)＞Ⅲ(0.2222 nm)＞Ⅳ(0.2192 nm)≈Ⅴ(0.2194 nm)＞Ⅵ(0.2180 nm)，据此可推测分子间相互作用的强度次序为：Ⅱ＜Ⅲ＜Ⅳ≈Ⅴ＜Ⅵ。

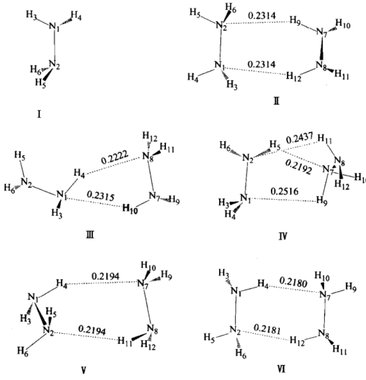


图 6.1　MP2/aug-cc-pVDZ 水平下肼及其二聚体的优化构型、原子编号和分子间距(nm)

将 MP2/aug-cc-pVDZ 高水平下，由单体结合为二聚体的部分几何构型的变化值列于表 6.1。由表 6.1 知，所有二聚体中的键长与单体相近。键角变化范围为 −5.2°～4.9°；二面角变化为 174.0°～185.8°或 0.0°～6.8°，表明在聚合体形成过程中伴随着—NH_2 的 Walden 翻转或 N—N 键内旋转。Ⅱ和Ⅳ的二面角较大地偏离其单体，表明其中肼分子存在较大变形或肼分子较大地偏离其单体的"松弛"结构。

对同一结构的二聚体，在不同计算水平下，所求得的分子间距不等，如图 6.2 所示。由图 6.2 可见，采用较大基组所得分子间距往往较长，因较大基组使电子长程排斥作用增大。B3LYP 或 MP2 计算考虑了电子瞬时相关，比 HF 计算给出较大键长和较小分子间距。当用 6-311G* 基组时，B3LYP 或 MP2 方法给出近乎相同的分子间距。二聚体Ⅳ中两个子分子有较多"重叠"，该超分子结构对基组的变化较为敏感。

表 6.1　MP2/aug-cc-pVDZ 水平下肼由单体形成二聚体的过程中几何构型的变化[①]

几何参数	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
$\Delta r_{1\text{-}2}$	0.1 (144.4)	0.3	0.4	0.5	0.5
$\Delta r_{1\text{-}4}$	0.3 (101.9)	0.6	0.1	0.5	0.6
$\Delta r_{2\text{-}5}$	0.3 (101.9)	0.4	0.5	0.0	0.0
$\Delta r_{7\text{-}8}$	0.7 (144.4)	0.3	0.4	0.5	0.5
$\Delta r_{7\text{-}10}$	0.0 (101.9)	0.4	0.0	0.0	0.4
$\Delta r_{8\text{-}11}$	0.0 (101.9)	0.0	0.3	0.5	0.3
$\Delta\theta_{2\text{-}1\text{-}3}$	−4.70 (111.45)	−4.96	−0.15	−0.63	−0.67
$\Delta\theta_{1\text{-}2\text{-}5}$	4.94 (106.71)	4.01	−1.00	0.08	0.27
$\Delta\theta_{1\text{-}2\text{-}6}$	−4.70 (111.45)	−4.77	−0.33	0.11	0.01
$\Delta\theta_{8\text{-}7\text{-}10}$	−0.37 (106.71)	−0.48	0.16	0.08	4.73
$\Delta\theta_{7\text{-}8\text{-}12}$	−1.78 (111.45)	0.14	−1.26	−0.63	−5.20
$\Delta\varphi_{3\text{-}1\text{-}2\text{-}5}$	174.00 (−89.81)	182.01	2.54	−0.03	3.10
$\Delta\varphi_{3\text{-}1\text{-}2\text{-}6}$	−185.84 (26.65)	−178.81	2.93	−0.10	3.24
$\Delta\varphi_{10\text{-}7\text{-}8\text{-}11}$	−5.86 (153.35)	0.62	6.79	−0.54	−182.16

① 键长单位：pm，键角和二面角单位：°，几何构型的变化定义为：参数(i) − 参数(I)，i = (Ⅱ ~ Ⅵ)，括号中的值为单体的优化几何构型。

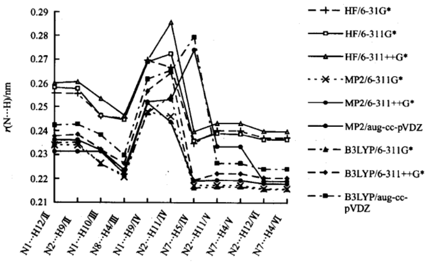


图 6.2　不同计算水平下的分子间距

6.1.2　原子电荷和电子转移

表 6.2 列出在 MP2/aug-cc-pVDZ 水平下由单体变为二聚体各原子上Mulliken

电荷数的变化值。与单体相比，作为氢键给体的氢原子，如Ⅱ的 H(9)和H(12)、Ⅲ的 H(4)和 H(10)、Ⅳ的 H(5)、H(9)和 H(11)、Ⅴ的 H(4)和 H(11)、Ⅵ的 H(4)和 H(12)等，失去 0.0115～0.1129 e。除Ⅳ的 N(2)外，所有作为氢键受体的氮原子得到 0.0842～0.2642 e，Ⅳ的例外情况与其 N(2)—H(5)键上存在 2 个方向相反的电子转移效应有关。电荷转移的净结果为Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ中的一个子体系分别得到 0.0709、0.0130 和 0.0040 e。而Ⅴ或Ⅵ的两个子体系之间几乎无电子转移，因为其中均同时存在两个间距相当但方向相反的 N…H 相互作用。单体Ⅰ的偶极矩为 2.1deb，二聚体Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ的偶极矩分别为 4.9、3.0、3.1、3.1 和 0.1deb。

表 6.2 MP2/aug-cc-pVDZ 水平下由单体形成二聚体的 Mulliken 原子电荷的变化①

原子	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
N(1)	−0.0842(−0.1562)	−0.1101	−0.1569	0.1318	0.1598
N(2)	−0.0843 (−0.1562)	0.0029	0.0601	−0.2508	−0.2612
H(4)	−0.0551 (0.1122)	0.0497	0.0173	0.0469	0.0214
H(5)	−0.0551 (0.1122)	−0.0780	0.0939	0.0288	0.0308
N(7)	−0.0141 (−0.1562)	0.1082	−0.1536	−0.2509	−0.2642
N(8)	−0.0141 (−0.1562)	−0.2043	0.0390	0.1318	0.1633
H(9)	0.0569 (0.0440)	0.0063	0.1129	0.0353	0.1004
H(10)	−0.0074 (0.1122)	0.0176	−0.0144	0.0288	−0.0454
H(11)	−0.0074 (0.1122)	0.0257	0.0115	0.0468	−0.0442
H(12)	0.0569 (0.0440)	0.0335	0.0086	0.0081	0.0905

① 括号中为单体的原子电荷。

6.1.3 结合能

表 6.3 给出选用 6-31G*、6-311G*、6-311++G* 和 aug-cc-pVDZ 基组时校正前后的结合能。优化结构Ⅱ～Ⅳ均无振动虚频，确证为各能面上的极小点。用 HF、MP2 和 DFT/B3LYP 方法所得结合能均有如下排序：Ⅱ < Ⅲ < (Ⅳ, Ⅴ) < Ⅵ。对Ⅳ和Ⅴ而言，用 DFT/B3LYP 方法在所有基组下时，或在 MPn//HF 水平下用较小基组，所得结合能次序均为Ⅳ < Ⅴ；但 MP2 水平结合较大基组计算所得结合能次序为Ⅳ > Ⅴ。MPn//HF 水平与 MP*n*//MP2 水平下结合能几乎相同，这归因于不同的偶然误差相互抵消。在 B3LYP/aug-cc-pVDZ 水平下，所有二聚体的校正结合能 $\Delta E(\mathrm{HF})_{\mathrm{C,ZPEC}}$为 $-7.6 \sim -13.1\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。其结果为每个 H…N 键的平均结合能至多为 $-6.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，这比氨二聚体的光离解能($\leqslant 11.7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$)小得多[26,27]，表明所得结果显然不合理。这是因为 DFT 诸方法仅对以强氢键占主导作用的分子间相互作用体系有效，而对较弱氢键体系则不适用[28]。

表 6.3　肼二聚体的结合能①

计算水平	能量	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
MP*n*//HF/	ΔE(MP2)	−27.46	−28.40	−33.37	−32.81	−35.85
6-31G*	ΔE(MP4)	−27.39(34.9)	−28.12(35.1)	−33.01(36.6)	−32.59(34.9)	−35.62(35.3)
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_\mathrm{C}$	−17.68	−18.96	−21.44	−22.59	−25.51
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C}$	−17.33	−18.40	−20.78	−21.84	−24.77
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C,ZPEC}$	−11.84	−12.42	−13.75	−15.29	−17.83
MP*n*//HF/	ΔE(MP2)	−26.86	−29.43	−33.74	−32.96	−35.96
6-311G*	ΔE(MP4)	−26.64(35.0)	−28.96(35.4)	−33.27(37.3)	−32.52(37.7)	−35.49(34.9)
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_\mathrm{C}$	−17.21	−19.00	−21.45	−22.77	−25.39
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C}$	−16.89	−18.49	−20.91	−22.05	−24.70
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C,ZPEC}$	−11.60	−12.38	−13.97	−15.29	−17.70
MP*n*//HF/	ΔE(MP2)	−23.47	−24.79	−28.22	−29.20	−31.54
6-311++G*	ΔE(MP4)	−23.88(41.8)	−24.97(40.2)	−28.46(41.9)	−29.36(43.4)	−31.66(39.0)
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_\mathrm{C}$	−17.44	−19.03	−21.60	−21.73	−24.44
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C}$	−17.45	−18.82	−21.45	−21.47	−24.19
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C,ZPEC}$	−12.25	−13.22	−15.28	−14.98	−17.35
MP*n*//MP2/	ΔE(MP2)	−28.90	−31.80	−36.59	−35.05	−38.67
6-311G*	ΔE(MP4)	−28.38(47.3)	−30.94(48.8)	−35.74(50.8)	−34.01(51.8)	−37.70(47.1)
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_\mathrm{C}$	−16.73	−18.52	−21.24	−21.54	−24.75
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C}$	−16.00	−17.55	−20.19	−20.15	−23.50
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C,ZPEC}$	−10.26	−10.60	−12.27	−12.65	−15.88
MP*n*//MP2/	ΔE(MP2)	−25.86	−27.21	−31.07	−31.80	−34.21
6-311++G*	ΔE(MP4)	−26.07(55.5)	−27.25(54.6)	−31.12(56.5)	−31.65(58.0)	−34.11(52.2)
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_\mathrm{C}$	−17.80	−19.39	−22.10	−21.36	−24.32
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C}$	−17.51	−18.94	−21.63	−20.69	−23.76
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C,ZPEC}$	−11.86	−12.72	−14.95	−13.55	−16.89
MP*n*//MP2/	ΔE(MP2)	−25.73	−26.57	−31.58	−31.45	−33.58
aug-cc-pVDZ	ΔE(MP4)	−25.91(71.3)	−26.54(65.6)	−31.43(70.9)	−31.37(70.8)	−33.55(63.8)
	$\Delta E(\mathrm{MP2})_\mathrm{C}$	−18.98	−20.27	−23.84	−23.16	−25.52
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C}$	−18.90	−19.98	−23.45	−22.71	−25.15
	$\Delta E(\mathrm{MP4})_\mathrm{C,ZPEC}$	−13.32	−13.92	−16.48	−15.67	−18.00
B3LYP/6-311G*	ΔE	−25.58	−29.65	−32.37	−32.98	−36.25
	ΔE_C	−16.09	−19.57	−20.85	−23.35	−26.25
	$\Delta E_\mathrm{C,ZPEC}$	−9.71	−12.15	−12.53	−15.52	−18.27
B3LYP/6-311++G*	ΔE	−18.68	−21.26	−22.77	−24.92	−28.04
	ΔE_C	−15.99	−18.95	−20.00	−21.30	−24.33
	$\Delta E_\mathrm{C,ZPEC}$	−9.62	−12.35	−13.18	−13.93	−16.67
B3LYP/aug-cc-pVDZ	ΔE	−14.97	−16.88	−18.35	−20.19	−22.26
	ΔE_C	−13.23	−15.39	−16.2	−17.98	−20.22
	$\Delta E_\mathrm{C,ZPEC}$	−7.64	−9.40	−9.89	−11.2	−13.13

① 结合能单位 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，括号中为$[\Delta E(\mathrm{MP4})-\Delta E(\mathrm{HF})]/\Delta E(\mathrm{MP4})\times 100\%$，MP4 表示 MP4SDTQ。

在 MPn/6-31G*//HF/6-31G* 水平下，所有二聚体结合能 $\Delta E(\mathrm{MP4})_C$ 和 $\Delta E(\mathrm{MP2})_C$的差别在 0.75 kJ·mol^{-1}之内，其值最多只占相应 $\Delta E(\mathrm{MP4})_C$ 值的 3%。当所选基组更大时，这种差别更小。在 MP4/6-311G*//MP2/6-311G* 水平下，$\Delta E(\mathrm{MP4})_C$ 和 $\Delta E(\mathrm{MP2})_C$ 的差别最多只有 1.4 kJ·mol^{-1}，该差值也随基组的增大而减小。因此，对较大的体系，MP2 方法不失为较好的选择。在 HF/6-31G* 和 MP2/6-311G* 水平下，所有二聚体的相关相互作用能与总结合能之比，即 $[\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})\text{-}\Delta E(\mathrm{HF})]/\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})$，分别至少为 34.9% 和 47.1%，并且该比例随基组的增大而增大。因此，在计算结合能时必须考虑电子相关能效应。在 MP2 优化构型下求得 $\Delta E(\mathrm{MP}n)$所对应的 BSSE 随基组的增大而减小，其值在 6.3～15.6 kJ·mol^{-1}范围内，至少占 $\Delta E(\mathrm{MP}n)_C$ 的 31.1%。这里预示作 BSSE 校正的必要性。另一方面，结合能的 ZPE 校正比 BSSE 校正小得多。在 MP4/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 水平下，最稳定二聚体Ⅵ的经 ZPE 和 BSSE 校正后的结合能为 -18.00 kJ·mol^{-1}，该值略小于氨二聚体光离解能(11.7 kJ·mol^{-1})的 2倍。因 CP 方法往往过高地校正了 BSSE[29]，故预期实际结合能应略大于 -18.00 kJ·mol^{-1}。

DFT/B3LYP 方法计算所得的 BSSE 比 MP2 法要小得多。与 MP2 法相比，增大基组时，其 BSSE 减小更为明显。当选用 aug-cc-pVDZ 基组时，其 BSSE 减小至 1.5～2.2 kJ·mol^{-1}，该值与 ZPE 校正值相比也变得可忽略不计。

由表 6.3 还可见，在 MP2/aug-cc-pVDZ 水平下，二聚体Ⅳ和Ⅴ的 $\Delta E(\mathrm{MP2})_C$ 分别为 -23.8 kJ·mol^{-1}和 -23.2 kJ·mol^{-1}，这与先前在 MP2/6-311++G(2d,2p) 水平下所得结合能相差不到 0.1 kJ·mol^{-1}[3]，也与由势函数法所得结果相近[1]。势函数法的合理性由其所预测的频率与实验值相吻合而得到证实[2]。二聚体Ⅱ的 $\Delta E(\mathrm{MP2})_C$ 在 -16.73～-18.98 kJ·mol^{-1}范围内，与由势函数所得 -17.56 kJ·mol^{-1}相近。但 DFT(B3LYP)法并 6-311++G* 或更大的基组所得 ΔE_C 与由势函数所得结合能相差很大，特别是在 B3LYP/aug-cc-pVDZ 水平时。

6.1.4 Walden 翻转和 N—N 键内旋转动

在 HF/6-311G* 水平下，Ⅰ和Ⅵ中对应于 N(2)和 N(8)氨基 Walden 翻转能垒分别为 9.2 和 29.1 kJ·mol^{-1}。表明氨基构象易变，氨基的氮原子孤对电子随氨基的翻转可从一边到其另一边。分子间相互作用对 Walden 翻转稍有阻碍作用。

图 6.3 显示在 HF/6-311G* 水平下，绕 N—N 键做 360°内旋转时体系能量的变化(ΔE)。单体Ⅰ和二聚体Ⅵ沿 N—N 键做内旋转时的能垒分别为 39.26 和 74.04 kJ·mol^{-1}，Ⅰ和Ⅵ同时还分别存在非常小的旋转能垒 3.55 和 36.11 kJ·mol^{-1}。N—N 键内旋转虽不能在 360°范围自由进行，但能在一定的 φ 值范围内

自由进行。可以推测在形成二聚体时，二面角的较大变化是 Walden 翻转和 N—N 键内旋转协同作用的结果。

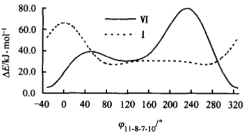


图 6.3　HF/6-311G** 水平下 N—N 键内旋转（Ⅰ的 $\varphi_{5\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$）时 ΔE 与 φ 的关系

6.1.5　振动频率和频率移动

表 6.4 列出在 MP2/aug-cc-pVDZ 和 B3LYP/aug-cc-pVDZ 水平下二聚体中 NH_2 摇摆振动的频率和强度，以及振动频率相对于单体的蓝移。该振动模式为单体中最强的吸收峰，在二聚体中也为强峰之一。MP2 和 B3LYP 所得频率的校正因子分别为 0.89 和 0.96[30]。在 B3LYP 水平下求得的振动频率和频率蓝移与实验值很吻合。MP2 水平下求得的振动频率和频率蓝移一般说来比实验值稍小，这是由于 HF 方法所得频率校正因子 0.89 对含电子相关的 MP2 法有些偏低。

表 6.4　肼二聚体 NH_2 摇摆振动的频率(ν)、强度(I)和相对于单体的蓝移($\Delta\nu$)①

	ν^a	I	$\Delta\nu$	ν^b	I	$\Delta\nu$
Ⅱ	929.1	173.9	29.9	972.8	168.8	41.8
Ⅲ	929.1	181.0	29.9	967.4	189.3	36.4
Ⅳ	933.7	124.9	34.5	969.7	140.9	38.7
Ⅴ	939.0	114.1	39.8	979.6	135.4	48.4
Ⅵ	952.6	174.4	53.4	991.9	195.7	50.9
Expt	979.7		42.7			

① MP2/aug-cc-pVDZ 水平下的频率校正因子 r^a 为 0.89，B3LYP/aug-cc-pVDZ 水平下的频率校正因子 r^b 为 0.96，实验值取自文献[2]。

6.1.6　键鞍点电子密度

在 MP2/aug-cc-pVDZ 水平优化结构的基础上，求得键鞍点的电子密度 $\rho_{N\cdots H}$ 与 ρ_{N-H} 之比，结果列于表 6.5。在不同计算水平下，由 AIM 方法求得的电子密度相差很小。表明 ρ 值对基组和电子相关的依赖性小。分子间 N…H 键和其邻近

N—H键上的电子密度比值为0.03～0.06,亦即N…H氢键的强度为N—H共价键强度的3%～6%,表明在肼二聚体中存在弱氢键。

表6.5 不同水平下肼二聚体键鞍点电子密度

二聚体	键	HF/6-31G*		HF/aug-cc-pVDZ		MP2/aug-cc-pVDZ	
		ρ / Å^{-3}	$\rho_{N\cdots H}/\rho_{N-H}$	ρ / Å^{-3}	$\rho_{N\cdots H}/\rho_{N-H}$	ρ / Å^{-3}	$\rho_{N\cdots H}/\rho_{N-H}$
Ⅱ	N1…H12	0.10	0.05	0.10	0.04	0.10	0.05
	N2…H9	0.10	0.05	0.10	0.04	0.10	0.05
	N7—H9	2.24	1.00	2.29	1.00	2.22	1.00
Ⅲ	N8…H4	0.13	0.06	0.12	0.05	0.12	0.06
	N1…H10	0.10	0.04	0.09	0.04	0.10	0.04
	N1—H4	2.23	1.00	2.28	1.00	2.22	1.00
Ⅳ	N1…H9	0.08	0.03	0.07	0.03	0.08	0.03
	N2…H11	0.07	0.03	0.07	0.03	0.08	0.04
	N7…H5	0.13	0.06	0.12	0.05	0.13	0.06
	N2—H5	2.26	1.00	2.29	1.00	2.22	1.00
Ⅴ	N2…H11	0.13	0.06	0.12	0.05	0.13	0.06
	N7…H4	0.13	0.06	0.12	0.05	0.13	0.06
	N1—H4	2.23	1.00	2.28	1.00	2.22	1.00
Ⅵ	N7…H4	0.14	0.06	0.12	0.05	0.13	0.06
	N2…H12	0.14	0.06	0.12	0.05	0.13	0.06
	N1—H4	2.23	1.00	2.28	1.00	2.22	1.00

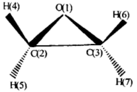
综上所述,在肼二聚体势能面上找到2个新的极小点,其中包括具有C_i对称性的最稳定二聚体(Ⅵ),在MP4/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ水平下,该二聚体经校正的结合能为-18.00 kJ·mol^{-1}。HF方法所得的二聚体结构和结合能对基组的依赖性相对较小。肼二聚体存在弱氢键,DFT方法对该体系不适合。HF或MPn水平下求得的结合能必须进行BSSE校正。B3LYP方法的BSSE比MPn的BSSE小得多,当用aug-cc-pVDZ基组时前者的BSSE可以忽略。基组增大导致BSSE减小;较大基组使MP方法求得较大的相关相互作用能。分子间相互作用对氨基的Walden翻转和N—N键的内旋转稍有阻碍作用,这种翻转和旋转在由单体形成二聚体过程中同时发生。

6.2 $(C_2H_4O)_2$体系的分子间相互作用

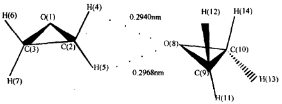
环氧乙烷是重要的化学试剂[4],也是燃料空气炸药(FAE)中的燃料[5]。燃料中分子间力影响燃料的弥散和液滴尺寸,从而对后续爆轰可能产生影响。为此,本节对环氧乙烷二聚体进行几何优化和优化构型下的电子结构计算,并经电子相关、

基组叠加误差和零点能校正求得优化构型下环氧乙烷二聚体的分子间相互作用能，有助于深入认识其凝聚态性质。

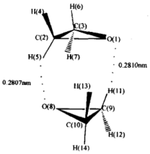
在 HF/6-31G* 水平上，先对环氧乙烷孤立分子进行全几何参数优化；然后用 Chem3D 软件组合得到 $(C_2H_4O)_2$ 势能面上的可能稳定构型，并用 Berny 方法进行全优化；最后对所有优化构型进行振动频率计算及 NAO 和 NBO 分析。HF/6-31G* 水平得到的 C_2H_4O 和 $(C_2H_4O)_2$ 的优化构型示于图 6.4，其几何参数列于表 6.6。从表 6.6 可见，与孤立分子（Ⅰ）键长相比，构型Ⅱ中 C(2)—O(1) 增大 0.4 pm，C(9)—O(8) 和 C(10)—O(8) 均增大 0.2 pm，H(5)—C(2) 减小 0.2 pm；构型Ⅲ中 C(2)—O(1)、C(3)—O(1)、C(9)—O(8) 和 C(10)—O(8) 均增大 0.4 pm，而 H(5)—C(2)、H(6)—C(3)、H(11)—C(9) 和 H(13)—C(10) 均减小 0.2 pm。与孤



Ⅰ



Ⅱ



Ⅲ

图 6.4　C_2H_4O 和 $(C_2H_4O)_2$ 的原子编号和优化构型

立分子(Ⅰ)相比,构型Ⅱ和Ⅲ中各键角和二面角的变化较小。总之,由于子体系间通过O与H原子的接触而发生作用,使二聚体中C—O键长比孤立分子中略长,而C—H键则略短。

表6.6 C_2H_4O和$(C_2H_4O)_2$的全优化几何参数①

参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	参数	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
$r_{2\text{-}1}$	0.1401	0.1405	0.1405	$\theta_{6\text{-}3\text{-}1}$	115.27	115.24	114.89
$r_{3\text{-}1}$	0.1401	0.1402	0.1405	$\theta_{7\text{-}3\text{-}1}$	115.27	115.24	115.05
$r_{4\text{-}2}$	0.1077	0.1076	0.1077	$\theta_{10\text{-}8\text{-}9}$	(62.43)	62.36	62.15
$r_{5\text{-}2}$	0.1077	0.1075	0.1075	$\theta_{11\text{-}9\text{-}8}$	(115.27)	115.17	115.05
$r_{6\text{-}3}$	0.1077	0.1077	0.1077	$\theta_{12\text{-}9\text{-}8}$	(115.27)	115.17	114.89
$r_{7\text{-}3}$	0.1077	0.1077	0.1075	$\theta_{13\text{-}10\text{-}8}$	(115.27)	115.17	115.05
$r_{9\text{-}8}$	(0.1401)	0.1403	0.1405	$\theta_{14\text{-}10\text{-}8}$	(115.27)	115.17	114.89
$r_{10\text{-}8}$	(0.1401)	0.1403	0.1405	$\varphi_{4\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	−110.96	−111.06	−111.20
$r_{11\text{-}9}$	(0.1077)	0.1077	0.1075	$\varphi_{5\text{-}2\text{-}1\text{-}3}$	110.96	111.08	110.40
$r_{12\text{-}9}$	(0.1077)	0.1077	0.1077	$\varphi_{6\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	110.96	111.14	111.20
$r_{13\text{-}10}$	(0.1077)	0.1077	0.1075	$\varphi_{7\text{-}3\text{-}1\text{-}2}$	−110.96	−111.14	−110.40
$r_{14\text{-}10}$	(0.1077)	0.1077	0.1077	$\varphi_{11\text{-}9\text{-}8\text{-}10}$	(−110.96)	−111.05	−110.40
$\theta_{3\text{-}1\text{-}2}$	62.43	62.33	62.15	$\varphi_{12\text{-}9\text{-}8\text{-}10}$	(110.96)	111.05	111.20
$\theta_{4\text{-}2\text{-}1}$	115.27	115.45	114.89	$\varphi_{13\text{-}10\text{-}8\text{-}9}$	(110.96)	111.05	110.40
$\theta_{5\text{-}2\text{-}1}$	115.27	115.47	115.05	$\varphi_{14\text{-}10\text{-}8\text{-}9}$	(−110.96)	−111.05	−111.20

① 键长的单位为nm,键角和二面角的单位均为度,括号内数据亦为孤立C_2H_4O分子的几何参数。

总能量E(MP2)和E(MP4SDTQ)、零点能、分子间相互作用能和偶极矩的计算结果列于表6.7,表中$\Delta E(\text{MP4SDTQ})_{C,ZPEC}$为$\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$经零点能校正后的分子间相互作用能。由表6.7可见,构型Ⅱ的E(MP2)和E(MP4SDTQ)比Ⅲ的对应值分别大15.19和15.12 kJ·mol^{-1},而构型Ⅲ的$-\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$比Ⅱ的大6.76 kJ·mol^{-1},表明Ⅲ比Ⅱ稳定。由表6.7的数据易知,对构型Ⅱ和Ⅲ $[\Delta E(\text{HF})_C-\Delta E(\text{HF})]/\Delta E(\text{HF})_C$的值分别为50%和96%,$[\Delta E(\text{MP2})_C-\Delta E(\text{MP2})]/\Delta E(\text{MP2})_C$的值分别为67%和93%,$[\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C-\Delta E(\text{MP4SDTQ})]/\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$的值分别为66%和98%,均表明在分子间相互作用能的精确计算中,BSSE校正是必要的。此外,构型Ⅱ和Ⅲ的$-\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$比各自的$-\Delta E(\text{MP2})_C$分别大0.03 kJ·mol^{-1}和小0.32 kJ·mol^{-1},且Ⅱ和Ⅲ的$[\Delta E(\text{MP4SDT Q})_C-\Delta E(\text{MP}_2)_C]/\Delta E(\text{MP4SDTQ})_C$值分别为0.6%和−2.6%,表明对环氧乙烷二聚体MP2计算的分子间相互作用能可与MP4SDTQ相比拟。此外,构型Ⅱ的$-\Delta E_C^{MP2}$比$-\Delta E_C^{MP4SDTQ}$小0.03 kJ·mol^{-1},构型Ⅲ的$-\Delta E_C^{MP2}$比$-\Delta E_C^{MP4SDTQ}$大0.32 kJ·mol^{-1},说明对构型Ⅱ和Ⅲ MP2计算的相关相互作用能与MP4SDT相差甚微。比较表中

$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_C$和$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_{C,ZPEC}$易知，零点能的校正对环氧乙烷二聚体分子间相互作用能的精确计算也很重要。从表 6.7 可知，环氧乙烷二聚体的最大校正结合能[$-\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_{C,ZPEC}$]为 8.36 $kJ \cdot mol^{-1}$。

表 6.7　C_2H_4O 和$(C_2H_4O)_2$ 的总能量、零点能、相互作用能和偶极矩的计算结果①

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
E(MP2)	−402493.38	−804995.82	−805011.01
E(MP4SDTQ)	−402591.23	−805191.50	−805206.62
ZPE	163.55	328.32	330.95
ΔE(HF)		−6.21	−13.15
ΔE(MP2)		−9.06	−24.24
ΔE(MP4SDTQ)		−9.04	−24.16
$\Delta E(\mathrm{HF})_C$		−4.15	−6.70
$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$		−5.42	−12.53
ΔE_C^{MP2}		−1.27	−5.83
$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_C$		−5.45	−12.21
$\Delta E_C^{MP4SDTQ}$		−1.30	−5.51
$\Delta E(\mathrm{MP4SDTQ})_{C,ZPEC}$		−4.23	−8.36
偶极矩	2.28	4.07	0.00

① 能量的单位均为 $kJ \cdot mol^{-1}$，偶极矩的单位为 deb。

表 6.8　HF/6-31G* 水平上 C_2H_4O 和$(C_2H_4O)_2$ 的 NBO 轨道占据数

自然键轨道	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	自然键轨道	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
O(1)—C(2) bond	1.981	1.981	1.981	O(8) lone pair(1)	1.992	1.991	1.991
O(1)—C(3) bond	1.981	1.981	1.981	O(8) lone pair(2)	1.943	1.944	1.945
C(2)—C(3) bond	1.983	1.983	1.983	O(1)—C(2) antibond	0.020	0.020	0.020
C(2)—H(4) bond	1.993	1.992	1.993	O(1)—C(3) antibond	0.020	0.021	0.020
C(2)—H(5) bond	1.993	1.992	1.992	C(2)—C(3) antibond	0.007	0.007	0.007
C(3)—H(6) bond	1.993	1.993	1.993	C(2)—H(4) antibond	0.018	0.017	0.018
C(3)—H(7) bond	1.993	1.993	1.992	C(2)—H(5) antibond	0.018	0.017	0.017
O(8)—C(9) bond	1.981	1.981	1.981	C(3)—H(6) antibond	0.018	0.018	0.018
O(8)—C(10) bond	1.981	1.981	1.981	C(3)—H(7) antibond	0.018	0.018	0.017
C(9)—C(10) bond	1.983	1.983	1.983	O(8)—C(9) antibond	0.020	0.020	0.020
C(9)—H(11) bond	1.993	1.993	1.992	O(8)—C(10) antibond	0.020	0.020	0.020
C(9)—H(12) bond	1.993	1.993	1.993	C(9)—C(10) antibond	0.007	0.007	0.007
C(10)—H(13) bond	1.993	1.993	1.992	C(9)—H(11) antibond	0.018	0.017	0.017
C(10)—H(14) bond	1.993	1.993	1.993	C(9)—H(12) antibond	0.018	0.017	0.018
O(1) lone pair(1)	1.992	1.992	1.991	C(10)—H(13) antibond	0.018	0.017	0.017
O(1) lone pair(2)	1.943	1.944	1.945	C(10)—H(14) antibond	0.018	0.017	0.018

HF/6-31G* 水平计算的 NBO 轨道占据数见表 6.8。由表 6.8 可见,构型Ⅱ和Ⅲ的 NBO 轨道占据数与环氧乙烷孤立分子(Ⅰ)相比,最大变化仅为 0.002,说明Ⅱ和Ⅲ中二子体系之间几未发生电荷转移。

6.3 $(NHF_2)_n(n=2\sim4)$体系的分子间相互作用

当硝基化合物中硝基被二氟胺基取代时,形成二氟胺类高能分子[6]。已有的研究仅限于其单体分子[7,8]。二氟胺为该类化合物最简单的代表,对其分子间相互作用的研究有助于深入探讨其扩散、凝聚和起爆等性能。由于尚无其聚合体分子间相互作用的实验报道,可用理论方法确定其聚合体的分子间相互作用特征。

由 Chem3D 得到二氟胺单体和多聚体的初始几何构型,然后用 Berny 方法在 HF/6-311G** 水平下做全优化。在 HF 优化结构的基础上用 Møller-Plesset 微扰法 MP2 单点计算。求得二氟胺多聚体的结构、结合能、相互作用协同效应以及形成多聚体时的热力学性质变化。分子间相互作用协同效应对相互作用能的贡献 E_{nopair}计算参见式(2.1)。

对分子间相互作用进行研究必须选用合适的基组。为精确描述多聚体的结构和结合能可选很大的基组(如 cc-pV5Z)。但所研究的体系和计算条件限制了很大基组的使用,这里选用 3ζ 分裂价基 6-311G** 被认为适合于分子间相互作用的研究[28]。为了确证所选基组的适合性,以 6-311+G** 基组作单点计算求得结合能。结果显示,除很小数值差别外二者相当一致。此外,还在 G2 水平下计算二氟胺二聚体的精确能量,从而进一步确证所选 6-311G** 基组的合理性。

6.3.1 几何构型

在势能面上求得 6 种二氟胺多聚体的稳定构型,其中二聚、三聚和四聚体各 2 种(图 6.5)。对优化构型作振动分析均无虚频,表明所得各结构均为势能面上的极小点。多聚体存在 **a** 和 **b** 两种结构类型。前者仅含 H…F 相互作用,而后者同时含 H…F 和 H…N 相互作用。在二聚体和 **b** 系列多聚体中分子间形成 5 或 6 元环状结构。三聚体Ⅲ**a** 和四聚体Ⅳ**a** 则分别形成 9 和 12 元较大环状结构。在 **a** 系列中分子间距随环状多聚体聚合数的增加而减小,但在 **b** 系列多聚体中不存在此规律,其中Ⅳ**b** 中的 H…N 间距仅比Ⅱ**b** 中的 H…N 间距略小。因此,仅在 **a** 系列多聚体中存在所谓分子间相互作用协同效应。Ⅳ**a** 含 8 个 H…F 相互作用,所有的 H…F 间距均比其他多聚体中相应的间距小得多,由此推测Ⅳ**a** 中分子间相互作用最强。一般说来,**a** 系列多聚体中的 H…F 间距接近或小于此两个原子的 van der Waals 间距 0.2428nm,亦即 H 和 F 的 van der Waals 半径之和。由分子间距可判

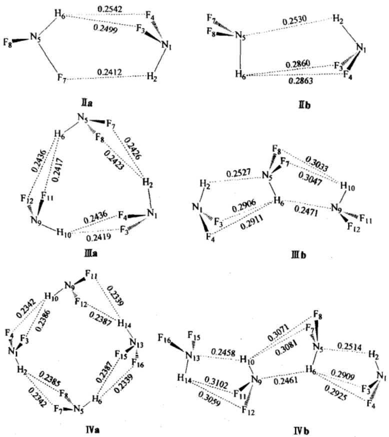


图 6.5　HF/6-311G** 水平下二氟胺多聚体的优化构型、分子间距(nm)和原子编号

表 6.9　HF/6-311G 水平下二氟胺及其多聚体的优化几何参数①**

几何参数	单体	Ⅱa	Ⅱb	Ⅲa	Ⅲb	Ⅳa	Ⅳb
N1—F3	0.1343	0.1346	0.1346	0.1348	0.1346	0.1348	0.1346
N1—H2	0.1004	0.1004	0.1004	0.1004	0.1004	0.1004	0.1004
N5—F7	(0.1343)	0.1352	0.1340	0.1348	0.1343	0.1349	0.1343
N5—H6	(0.1004)	0.1004	0.1004	0.1004	0.1005	0.1004	0.1005
N9—F11	(0.1343)			0.1348	0.1340	0.1349	0.1342
N9—H10	(0.1004)			0.1004	0.1004	0.1004	0.1005
N13—F15	(0.1343)					0.1348	0.1340
N13—H14	(0.1004)					0.1004	0.1004
∠F3—N1—F4	104.0	103.2	103.4	102.9	103.4	102.9	103.4
∠F3—N1—H2	102.3	102.1	101.9	102.3	101.9	102.2	101.9
∠F7—N5—F8	(104.0)	103.6	104.2	102.9	103.6	102.9	103.7
∠F7—N5—H6	(102.3)	101.9	102.9	102.3	102.4	102.4	102.4
∠F11—N9—F12	(104.0)					102.9	103.7
∠F11—N9—H10	(102.3)					102.4	102.3

① 键长单位：nm，键角单位：° 括号中数值为单体的优化几何参数。

断 **a** 系列多聚体Ⅲ**a** 和Ⅳ**a** 中存在弱氢键。虽然Ⅱ**a** 的 H(2)…F(7)间距也约为 0.24 nm,但其 F(7)—H(2)…N(1)键角(117.7°)过多地偏离 180°而不利于氢键的形成。由表 6.9 中优化几何参数可知,与单体相比,Ⅳ**a** 的 N—F 键长增加 0.5～0.6 pm,表明Ⅳ**a** 的分子间相互作用略强。所有其他多聚体的键长,除Ⅱ**a** 的 N(5)—F(7)外,几乎与单体相同。与单体相比,所有键角的变化在 -1.1°～0.6°范围内。因此,分子间相互作用对除Ⅳ**a** 外的其他多聚体几何构型几无影响,并且几何构型的改变主要均为 N—F 键长。

6.3.2 NBO 电荷数和电荷转移

表 6.10 列出各体系的 NBO 电荷数。与单体相比,多聚体中所有 H 原子均失去 0.0116～0.0309 e。Ⅳ**b** 的 H(10)、H(6)以及Ⅲ**b** 的 H(6)失去较多电子,因这几个氢原子均与 3 个邻近原子发生近距离相互作用。与邻近分子相互作用的 F 原子得到 0.0003～0.0237e。尽管Ⅳ**a** 的氟原子与氢原子的分子间距最小,但Ⅱ**a** 的 F(7)而非Ⅳ**a** 的氟原子得电子最多,这显然由于Ⅳ**a** 中从氢原子得到的电子被 2 个 F 原子分享。所有参与分子间相互作用的 N 原子均得到电子。对同结构类型的多聚体而言,电荷转移数随分子数目的增多而增加,亦即与Ⅲ**a** 相比,Ⅳ**a** 中的氢原子失去较多电子而其氟和氮原子得到较多电子。在 **b** 系列多聚体中,随分子数增多也符合此规律。单体偶极矩为 2.2deb,多聚体Ⅱ**a**、Ⅱ**b**、Ⅲ**a**、Ⅲ**b**、Ⅳ**a** 和Ⅳ**b** 的偶极矩分别为 1.1、0.3、0.0、2.3、0.0 和 1.5deb。可见Ⅲ**a** 和Ⅳ**a** 具有较高对称性。

表 6.10　HF/6-311G 水平下二氟胺及其多聚体的 NBO 电荷①**

原子编号	单体	Ⅱa	Ⅱb	Ⅲa	Ⅲb	Ⅳa	Ⅳb
N1	0.2646	0.2719	0.2676	0.2711	0.2666	0.2716	0.2663
H2	0.3012	0.3165	0.3185	0.3216	0.3177	0.3257	0.3184
F3	-0.2829	-0.2934	-0.2925	-0.2967	-0.2917	-0.2972	-0.2917
F4	-0.2829	-0.2927	-0.2926	-0.2961	-0.2916	-0.3001	-0.2920
N5	(0.2646)	0.2700	0.2368	0.2712	0.2382	0.2716	0.2369
H6	(0.3012)	0.3128	0.3146	0.3216	0.3321	0.3257	0.3318
F7	(-0.2829)	-0.3066	-0.2762	-0.2963	-0.2856	-0.3001	-0.2848
F8	(-0.2829)	-0.2786	-0.2762	-0.2964	-0.2859	-0.2972	-0.2849
N9	(0.2646)			0.2712	0.2350	0.2716	0.2354
H10	(0.3012)			0.3216	0.3136	0.3257	0.3317
F11	(-0.2829)			-0.2968	-0.2743	-0.3002	-0.2832
F12	(-0.2829)			-0.2960	-0.2743	-0.2971	-0.2841
N13	(0.2646)					0.2716	0.2337
H14	(0.3012)					0.3257	0.3144
F15	(-0.2829)					-0.2971	-0.2739
F16	(-0.2829)					-0.3002	-0.2738

① 括号中数据为单体 NBO 电荷。

6.3.3 分子间键的 Mulliken 集居数

为了阐明分子间相互作用的本质,表 6.11 列出分子间 N…H 和 F…H 的 Mulliken 集居数。分子间 F…H Mulliken 集居数按Ⅱa、Ⅲa 和Ⅳa 系列顺序不断增加,但对Ⅱb、Ⅲb 和Ⅳb 系列则基本相同。Ⅳa 中 F…H 的 Mulliken 集居数为 0.0103,其他多聚体分子间 Mulliken 集居数小于或很小于该值。由 Mulliken 集居数和分子间距可以推测,Ⅳa 中存在弱氢键,而其他多聚体中则以静电和色散作用占主导。

表 6.11　分子间 H…F 或 H…N 键的 Mulliken 集居数

结构	分子间键	集居数	结构	分子间键	集居数
Ⅱa	H6…F3	0.0073	Ⅳa	H2…F7	0.0103
	H6…F4	0.0064		H2…F8	0.0081
	H7…F2	0.0065		H6…F15	0.0081
Ⅱb	H6…F3	0.0029		H6…F16	0.0103
	H6…F4	0.0029		H14…F11	0.0103
	H2…N5	0.0094		H14…F12	0.0081
Ⅲa	H10…F3	0.0086		H10…F3	0.0081
	H10…F4	0.0084		H10…F4	0.0103
	H6…F11	0.0086	Ⅳb	H2…N5	0.0092
	H6…F12	0.0084		H6…F3	0.0036
	H2…F7	0.0085		H6…F4	0.0037
	H2…F8	0.0085		H6…N9	0.0090
Ⅲb	H10…F7	0.0020		H10…F7	0.0029
	H10…F8	0.0020		H10…F8	0.0029
	H6…F3	0.0036		H10…N13	0.0092
	H6…F4	0.0036		H14…F11	0.0020
	H6…N9	0.0091		H14…N12	0.0021
	H2…N5	0.0091			

6.3.4 总能量、结合能和协同效应

表 6.12 列出当选用 6-311G** 基组时的 HF 能量、MP2 能量、校正结合能和协同效应的贡献。相关相互作用能对总结合能的贡献,即[ΔE(MP2)-ΔE(HF)]/ΔE(MP2)之比值,至少为 26.6%,表明在计算结合能时必须考虑电子相关效应。未经校正的 HF 和 MP2 结合能次序均为:a>b。三聚和四聚体的校正结合能次序也为:a>b,但对于二聚体则为Ⅱa<Ⅱb。这是因为二聚体的结合能较小以至 BSSE 改变了它的排序。Ⅱa 比Ⅱb 的 BSSE 大得多,显然归因于Ⅱa 的 F(7)…F(3)和 F(7)…F(4)间距较短(约 0.29 nm)。这种短距离 F…F 相互作用还产生较大排斥能,也是导致所有氟原子均参与分子间相互作用的结构不稳定的原因,即

Ⅱa 的F(8)不参与分子间相互作用。HF 和 MP2 方法的 BSSE 分别在5.00～25.28 kJ·mol^{-1}和9.31～42.03 kJ·mol^{-1}范围，预示作 BSSE 校正的必要性。同样由于上述 F…F 排斥作用，**a** 系列结构的 BSSE 比 **b** 系列多聚体的 BSSE 大得多。MP2 方法比 HF 方法的 BSSE 大得多，一部分原因为 BSSE 校正通常偏高[29]。虽然 ZPE 校正比 BSSE 校正小得多，但 ZPE 校正也有必要。经过 BSSE 和 ZPE 校正后，较稳定二聚、三聚和四聚体的结合能分别为 − 8.87、− 19.19 和 − 33.81 kJ·mol^{-1}。当分子数目增加时结合能发生改变，因存在协同效应，故从三聚到四聚体比从二聚到三聚体将产生较大的相互作用稳定化能。从 E_{nopair}值可知，**a** 系列结构的多聚体存在协同效应（E_{nopair}占校正结合能的 10.9%～12.9%），由三聚到四聚体协同效应不断增加，而 **b** 系列多聚体的协同效应可以忽略。

表 6.12 MP2/6-311G //HF/6-311G** 二氟胺多聚体的能量，ZPE，结合能、协同作用能和二聚体的 G2 结合能（kJ·mol^{-1}）①**

	单体	Ⅱa	Ⅱb	Ⅲa	Ⅲb	Ⅳa	Ⅳb
HF	−666401.13	−1332819.61	−1332816.82	−1999243.83	−1999231.77	−2665665.83	−2665646.79
MP2	−667936.95	−1335897.55	−1335895.13	−2003867.10	−2003852.93	−2671831.39	−2671810.78
ZPE	58.77	120.69	120.58	182.34	182.05	242.82	243.55
ΔE(HF)		−17.35	−14.56	−40.44	−28.38	−61.31	−42.27
ΔE(MP2)		−23.64(26.6)	−21.22(31.4)	−56.25(28.1)	−42.08(32.6)	−83.58(26.6)	−62.97(32.9)
$\Delta E(\mathrm{HF})_C$		−9.49	−9.56	−21.59	−18.58	−36.03	−27.83
$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$		−10.34	−11.91	−25.22	−23.85	−41.55	−36.14
$\Delta E(\mathrm{MP2})_{C,ZPEC}$		−7.19	−8.87	−19.19	−18.11	−33.81	−27.67
ΔE(G2)		−7.57	−10.86				
$\Delta E(\mathrm{HF})_C$②		−9.45	−9.90	−19.76	−18.87	−33.80	−28.45
$\Delta E(\mathrm{MP2})_C$②		−11.29	−12.94	−25.12	−25.47	−41.75	−38.69
$\Delta E(\mathrm{MP2})_{nopair}$				−2.10	−0.45	−4.36	−0.98

① 括号中数据为[ΔE(MP2) − ΔE(HF)]/ΔE(MP2)×100%。② 选 6-311+G** 基组。

基组为6-311+G** 时的 HF 和 MP2 校正结合能与基组为 6-311G** 时基本相近。更大基组的使用对求得结合能影响不大，表明 6-311G** 基组对本体系的分子间相互作用研究是适合的。

在 MP2/6-311G**//HF/6-311G** 水平下，二聚体的结合能与 G2 水平的结合能仅相差 2 kJ·mol^{-1}，进一步证明选用 6-311G** 是合适的。由 G2 水平结合能可知，二聚体中氢键很弱以致色散作用占主导。该结论可由下列实验事实得到进一步印证：尽管二氟胺的分子量是氨分子量的 3 倍，但二氟胺的沸点（−23℃）仅比氨的沸点高 10℃。

6.3.5 热力学性质

在振动分析和统计热力学的基础上，求得各种多聚体的标准热力学函数：热容

($C_p^\ominus$)、熵($S_m^\ominus$)和焓($H_m^\ominus$),其结果列于表 6.13。在同一温度下,相同分子数的多聚体有相近的 $C_p^\ominus$ 值,二聚($n=2$)、三聚($n=3$)和四聚($n=4$)体的 $C_p^\ominus$ 分别比 $n\times C_p^\ominus$(单体热容)大 14.7～16.2、29.4～32.4 和 45.2～49.0 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。在Ⅰ→Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ的过程中,当温度为 200.0～400.0 K 时,求得 ΔS_T 和 ΔH_T 均为负数。ΔS_T 和 ΔH_T 随温度的增加而增加。温度为 400K 以下时,分子间相互作用是放热过程,并伴随着熵值减小。温度升高时相互作用减弱。有趣的是,Ⅰ→Ⅲa 过程的 ΔS_T 比Ⅰ→Ⅲb 过程的 ΔS_T 小得多,但在Ⅰ→Ⅳ过程中无此趋势。这一现象

表 6.13 不同温度下二氟胺及其多聚体的热力学性质 ①

结构	温度 /K	$C_p^\ominus$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$S_m^\ominus$ /J·mol⁻¹·K⁻¹	$H_m^\ominus$ /kJ·mol⁻¹	ΔS_T /J·mol⁻¹·K⁻¹	ΔH_T /kJ·mol⁻¹	ΔG_T /kJ·mol⁻¹
单体	200.00	35.66	235.07	6.76			
	273.15	38.69	246.61	9.47			
	298.15	39.91	250.05	10.45			
	400.00	45.31	262.52	14.79			
Ⅱa	200.00	85.98	355.99	14.19	−114.15	−6.52	16.31
	273.15	92.99	383.80	20.73	−109.42	−5.40	24.49
	298.15	95.61	392.05	23.09	−108.05	−5.00	27.22
	400.00	106.85	421.71	33.40	−103.33	−3.37	37.96
Ⅱb	200.00	86.05	361.59	14.36	−108.55	−8.03	13.68
	273.15	92.94	389.40	20.90	−103.82	−6.91	21.45
	298.15	95.53	397.65	23.26	−102.45	−6.51	24.04
	400.00	106.70	427.27	33.55	−97.77	−4.90	34.21
Ⅲa	200.00	136.41	465.71	22.03	−239.50	−19.00	28.90
	273.15	147.24	509.79	32.40	−230.04	−16.76	46.08
	298.15	151.24	522.86	36.13	−227.29	−15.97	51.80
	400.00	168.29	569.67	52.40	−217.89	−12.72	74.44
Ⅲb	200.00	136.53	490.45	22.39	−214.76	−17.56	25.39
	273.15	147.20	534.55	32.76	−205.28	−15.32	40.75
	298.15	151.15	547.60	36.49	−202.55	−14.53	45.86
	400.00	168.05	594.37	52.74	−193.19	−11.30	65.98
Ⅳa	200.00	187.83	624.72	30.81	−315.56	−32.12	30.99
	273.15	202.16	685.33	45.07	−301.11	−28.70	53.55
	298.15	207.49	703.26	50.19	−296.94	−27.50	61.03
	400.00	230.21	767.39	72.47	−282.69	−22.58	90.50
Ⅳb	200.00	186.97	619.51	30.43	−320.77	−26.20	37.95
	273.15	201.43	679.89	44.63	−306.55	−22.84	60.89
	298.15	206.74	697.76	49.73	−302.44	−21.66	68.51
	400.00	229.37	761.65	71.93	−288.43	−16.82	98.55

① $\Delta S_T=(S_m^\ominus)_i-n(S_m^\ominus)_I$, $\Delta H_T=(H_m^\ominus+E_{(MP2)C}+ZPE)_i-n(H_m^\ominus+E_{(MP2)C}+ZPE)_I$(当 i = Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ 时, n 分别为 2,3,4), $\Delta G_T=\Delta H_T-T\Delta S_T$。

归因于 **a** 系列三聚体比 **b** 系列三聚体的混乱度小。ΔH_T 和 ΔG_T 值均表明多聚体的稳定性次序为：Ⅱ**b**＞Ⅱ**a**、Ⅳ**a**＞Ⅳ**b**，这与经校正结合能所导致的稳定性排序相一致。对于三聚体，ΔH_T 值给出稳定性次序为：Ⅲa＞Ⅲb，但 ΔG_T 值给出相反的稳定性排序。因 2 种三聚体的 ΔH_T 差别较小，故熵效应可改变实际稳定性次序。

6.4　$(HNO_3)_2$ 体系的分子间相互作用

硝酸是重要化工原料，也是液体推进剂的重要组分之一[9,10]。HNO_3 的近红外光谱和 X 射线谱图表明，其分子通过氢键形成聚合体，其分解始于链状、环状和四面体聚合结构[11~15]。本节以 6-311 + + G** 基组，分别在 HF、MP2、B3LYP 和 BLYP 水平下，对 $(HNO_3)_2$ 进行从头计算研究。

6.4.1　几何构型

用 Berny 方法在 HF、MP2、B3LYP 和 BLYP 水平下对 $(HNO_3)_2$ 做几何全优化，在所求得的 6 个稳定二聚体中，参见图 6.6，Ⅱ具 C_{2V} 环状结构，Ⅴ中一个子分子位于另一个子分子平面的上方，Ⅵ的两个子分子几乎处于同一平面。在 HF、B3LYP 和 BLYP 优化结构的基础上做简谐振动频率计算。表 6.14 列出在各计算水平下 HNO_3 单体的优化几何参数。其二面角最多只与 180°偏离 0.02°，因此 HNO_3 分子属 C_3 群。以下以 MP2 计算结果作为标准考察 HF、B3LYP 和 BLYP 法的可靠性。对于 HNO_3 分子，HF/6-311 + + G** 与 MP26-311 + + G** 所得键长之差的绝对值为 0.0022～0.0077 nm，而 B3LYP 与 MP2，以及 BLYP 与 MP2 所得键长之差的绝对值分别为 0.0001～0.0009 nm 和 0.0005～0.0074 nm，表明 B3LYP

表 6.14　各种水平下 HNO_3 单体的优化几何参数和虚振动频率数①

几何参数	HF	B3LYP	BLYP	MP2
$r_{1\text{-}2}$	0.1165	0.1194	0.1208	0.1203
$r_{1\text{-}3}$	0.1183	0.1210	0.1224	0.1214
$r_{1\text{-}4}$	0.1333	0.1416	0.1484	0.1410
$r_{4\text{-}5}$	0.0949	0.0972	0.0983	0.0971
$\theta_{2\text{-}1\text{-}3}$	129.02	130.37	131.37	130.53
$\theta_{2\text{-}1\text{-}4}$	114.87	113.91	113.16	113.66
$\theta_{1\text{-}4\text{-}5}$	105.73	103.53	102.35	102.68
$\theta_{4\text{-}1\text{-}2\text{-}3}$	180.00	179.98	−179.99	179.99
$\theta_{5\text{-}4\text{-}1\text{-}2}$	179.99	−179.99	−180.00	−180.00
N_i	0	0	0	0

① 均选用 6-311 + + G** 基组。键长单位：nm，键角单位：°。N_i 为虚振动频率数。

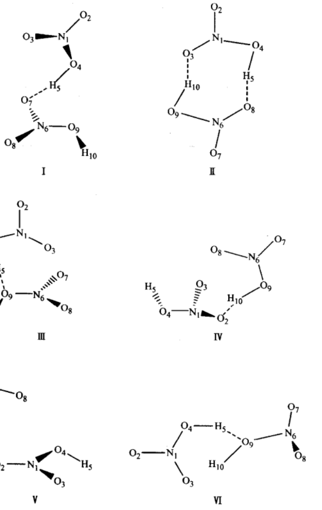


图 6.6　HNO_3 二聚体的结构和原子编号

所得键长比 HF 和 BLYP 所得键长更接近于 MP2 结果。B3LYP 和 BLYP 所得键角与 MP2 法所得键角相差不到 1°。表 6.14 中所列各结构的虚振动频率数(N_i)均为零,表明所求得的结构均为势能面上的极小点。

表 6.15 列出(选用 6-311G** 基组在各种理论水平下)分子间几何参数和由单体形成二聚体的键长变化(二聚体键长与单体键长之差)。在 HF/6-311G** 水平下,Ⅱ、Ⅴ和Ⅵ为稳定态,Ⅰ和Ⅳ收敛为Ⅴ,Ⅲ收敛为Ⅵ。而在 MP2、B3LYP 和 BLYP 水平下,Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅵ均为稳定态,Ⅴ收敛为Ⅰ。因此,B3LYP 和 BLYP 所求得的优化结构与 MP2 方法一致,这 3 种方法所得稳定结构比 HF 方法求得的

多。这些优化构型证实了先前关于 HNO_3 离解的推测[9]。从表 6.15 可知，在 HF、B3LYP、BLYP 和 MP2 水平下求得的 O…H 间距分别在 0.1883～0.2116 nm、0.1794～0.1945 nm、0.1852～0.2016 nm 和 0.1845～0.1967 nm 范围内。因此，硝酸分子由 O—H…O—N 氢键结合形成二聚体。特别是在Ⅱ中存在 2 个这样的氢键。由于氢键的形成，O—H 和 O—N 键的长度均略为增长(见表 6.15 中 Δr)。

表 6.15 各种水平下 $(HNO_3)_2$ 的优化几何参数以及由单体形成二聚体键长变化①

二聚体	几何参数	HF	B3LYP	BLYP	MP2
Ⅰ	$r_{5\text{-}7}$		0.1927	0.2016	0.1967
	$\theta_{4\text{-}5\text{-}7}$		177.40	172.98	172.36
	$\Delta r_{4\text{-}5}$		0.0008	0.0007	0.0006
	$\Delta r_{6\text{-}7}$		0.0012	0.0011	0.0007
Ⅱ	$r_{3\text{-}10}$	1.883	0.1794	0.1852	0.1845
	$\theta_{3\text{-}10\text{-}9}$	177.50	176.88	175.06	176.05
	$\Delta r_{1\text{-}3}$	0.0015	0.0020	0.0020	0.0013
	$\Delta r_{9\text{-}10}$	0.0009	0.0015	0.0014	0.0009
Ⅲ	$r_{5\text{-}9}$		0.1945	0.1942	0.1903
	$\theta_{4\text{-}5\text{-}9}$		173.80	173.08	175.63
	$\Delta r_{4\text{-}5}$		0.0008	0.0009	0.0007
	$\Delta r_{6\text{-}9}$		0.0030	0.0044	0.0036
	$\Delta r_{9\text{-}10}$		0.0001	0.0000	0.0001
Ⅳ	$r_{2\text{-}10}$		0.1924	0.2004	0.1934
	$\theta_{2\text{-}10\text{-}9}$		174.99	174.55	172.40
	$\Delta r_{1\text{-}2}$		0.0012	0.0011	0.0008
	$\Delta r_{9\text{-}10}$		0.0009	0.0007	0.0006
Ⅴ	$r_{2\text{-}10}$	0.1996			
	$\theta_{2\text{-}10\text{-}9}$	173.16			
	$\Delta r_{1\text{-}2}$	0.0014			
	$\Delta r_{9\text{-}10}$	0.0005			
Ⅵ	$r_{5\text{-}9}$	0.2116	0.1936	0.1932	0.1884
	$\theta_{4\text{-}5\text{-}9}$	159.27	162.57	165.31	167.16
	$\Delta r_{4\text{-}5}$	0.0004	0.0008	0.0009	0.0007
	$\Delta r_{6\text{-}9}$	0.0005	0.0018	0.0023	0.0023
	$\Delta r_{9\text{-}10}$	0.0003	0.0003	0.0001	0.0003

① 均取 6-311++G** 基组。键长单位：nm，键角单位：°，$\Delta r = r_{dimer} - r_{monomer}$。

6.4.2 结合能

表 6.16 和表 6.17 分别列出在 HF 和 MP2、B3LYP 和 BLYP 水平下 $(HNO_3)_2$ 的结合能、BSSE 和零点能校正值以及振动虚频数，由表 6.16 知，在 HF 水平下Ⅱ的 ΔE 和 ΔE_C 值约为Ⅴ和Ⅵ的 2 倍，表明这 3 种二聚体中每个氢键的强度相当，同时也说明 N—O…H 与 H—O…H 氢键的强度相近。Ⅴ的 BSSE 最大，与其两个

子分子体系平面相重叠有关。零点能校正值(ZPEC)和 BSSE 校正对结合能的影响同等重要。在 MP2/6-311++G** 水平下考虑电子相关能效应后,BSSE 值明显增大,子体系平面相重叠的二聚体Ⅱ的 ΔE_C 明显减小,而对Ⅴ和Ⅵ的校正结合能影响不大。由表 6.17 可知,在 MP2/6-311++G** 水平下的 BSSE 大于 10 kJ·mol^{-1},而在 B3LYP/6-311++G** 和 BLYP/6-311++G** 水平下的 BSSE 分别小于 5 kJ·mol^{-1}和 3.5 kJ·mol^{-1}。因此,BSSE 校正对于 MP2 水平下的结合能显得尤为重要,且用 MP2 方法作超分子体系计算时应比 B3LYP 或 BLYP 方法选用更大的基组。对二聚体Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅵ,在 MP2/6-311++G** 和 B3LYP/6-311++G** 水平下的最大 ΔE_C 之差为 8.52 kJ·mol^{-1}, MP2/6-311++G** 和 BLYP/6-311++G** 水平下的最大 ΔE_C 之差为 3.80 kJ·mol^{-1},造成这种差别的因素除了方法本身外,还因不同方法所得优化构型存在差别。

表 6.16　HF 水平下$(HNO_3)_2$ 的结合能、BSSE、零点能校正值和振动虚频数①

计算水平		Ⅱ	Ⅴ	Ⅵ
HF/6-311++G**	ΔE	-39.85	-23.36	-19.42
	BSSE	3.65	4.72	2.42
	ΔE_C	-36.20	-18.64	-17.00
	ZPEC	4.58	3.26	2.40
	N_i	0	0	0
MP2/6-311++G**	ΔE	-38.85	-26.99	-25.80
//HF/6-311++G**	BSSE	9.32	9.95	6.46
	ΔE_C	-29.53	-17.04	-19.34

① 能量单位均为 kJ·mol^{-1}。

表 6.17　MP2、B3LYP 和 BLYP 水平下硝酸二聚体的结合能、BSSE、零点能校正值和振动虚频数①

计算水平		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅵ
MP2/6-311++G**	BSSE	12.74	10.11	14.45	11.53	10.82
	ΔE_C	-15.25	-25.40	-15.58	-15.92	-17.43
B3LYP/6-311++G**	BSSE	3.21	3.21	4.60	3.02	2.63
	ΔE_C	-16.84	-33.92	-12.93	-16.78	-19.28
	ZPEC	3.48	4.64	3.28	3.71	2.45
	N_i	0	0	0	0	1
	$\Delta E_{C,ZPEC}$	-13.36	-29.28	-9.65	-13.07	-16.83
BLYP/6-311++G**	BSSE	1.70	3.25	3.35	1.50	1.08
	ΔE_C	-12.54	-23.73	-12.82	-12.12	-18.75
	ZPEC	2.92	4.31	3.16	3.16	2.39
	N_i	0	0	1	0	1
	$\Delta E_{C,ZPEC}$	-9.62	-19.42	-9.66	-8.96	-16.36

① 能量单位均为 kJ·mol^{-1}。

6.4.3 分子间势函数模型

因分子间势函数有助于分子性质的计算机模拟，同时由 Lennard-Jones(LJ)势函数所求得的流体平衡态性质与实验结果相一致，故在此对$(HNO_3)_2$体系建立了 LJ 势函数模型。所用势函数为

$$\Delta E_C = \sum_i^{A^*} \sum_j^{B^*} \left(\frac{\alpha^{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\beta^{ij}}{r_{ij}^{6}} \right) \quad (i = 1,2, 5; j = 1,2, 5) \tag{6.1}$$

式中：α^{ij}和β^{ij}为校正参数，r_{ij}为A^*的 i 原子与B^*的 j 原子之间的距离。因硝酸分子通过 O⋯H 相连，所以仅建立分子间 O⋯H 相互作用势函数。为使求得的势函数较准确，对于二聚体Ⅰ～Ⅵ选用 MP2/6-311++G** 水平下 O⋯H 间距变化时 87 个点的结合能进行函数拟合，同时在 O⋯H 间距变化时保持子分子的构型不变。必须指出，对二聚体Ⅴ，其子分子构型取单体构型，并取结合能在 5.18～−30.99 $kJ \cdot mol^{-1}$范围内的 87 个点。用最小二乘法按式(6.1)拟合得相关系数 1.003。由 MP2/6-311++G** 水平下的结合能经式(6.1)拟合出相应的α^{ij}和β^{ij}参数，结果列于表 6.18。由图 6.7 可见，式(6.1)能很好地描述从头计算结果所得分子间相互作用势。很明显，这些参数之间存在偶合作用，因有些α^{ij}和β^{ij}参数为负值。

表 6.18 Lennard-Jones 势函数拟合参数①

类型	α	β
N(1)⋯N(6)	1.013×10^{-6}	1.003×10^{-1}
N(1)⋯O(7) or O(8), N(6)⋯O(2) or O(3)	1.104×10^{-8}	4.130×10^{-3}
N(1)⋯H(10), N(6)⋯H(5)	-8.092×10^{-9}	5.940×10^{-3}
N(1)⋯O(9), N(6)⋯N(4)	2.437×10^{-5}	-1.151×10^{-1}
O(2)⋯O(7) or O(8), O(3)⋯O(7) or O(8)	-1.493×10^{-5}	8.701×10^{-3}
O(2) or O(3)⋯H(10), O(7) or O(8)⋯H(5)	-3.096×10^{-8}	7.999×10^{-3}
O(2) or O(3)⋯O(9), O(7) or O(8)⋯O(4)	4.030×10^{-5}	-6.937×10^{-3}
O(4)⋯O(9)	-3.705×10^{-5}	2.007×10^{-2}
O(4)⋯H(10), O(9)⋯H(5)	-4.566×10^{-6}	4.031×10^{-2}
H(5)⋯H(10)	-3.914×10^{-7}	-4.104×10^{-3}

① α 单位：$kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^{12}$，$\beta$ 单位：$kJ \cdot mol^{-1} \cdot nm^{6}$。

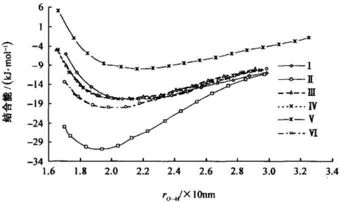


图 6.7　HNO_3 二聚体结合能与分子间距的关系[点符号为 MP2/6311++G** 计算值，曲线为式(6.1)拟合值]

6.4.4　热力学性质

基于理想气体模型和 B3LYP 振动频率，把计算所得由 HNO_3 单体形成二聚体的热力学性质变化值列于表 6.19。由单体形成二聚体的反应平衡常数定义推得，不同二聚体的物质的量之比等于各自的平衡常数之比。由表 6.19 中所示平衡常数 K_T 可得，在 298 K 和 350 K 时，二聚体Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅵ的物质的量之比($n_{\mathrm{I}}:n_{\mathrm{II}}:n_{\mathrm{III}}:n_{\mathrm{IV}}:n_{\mathrm{VI}}$)分别为 1.0∶51.7∶0.7∶0.9∶0.5 和 1.0∶15.4∶0.7∶0.8∶0.3。温度增加时，二聚体Ⅱ的比例急剧下降。

表 6.19　B3LYP/6-311++G 水平下由 HNO_3 单体形成二聚体的标准热力学函数变化值(p = 1 atm)①**

二聚体	T/K	$\Delta H_T^{\ominus}$	$T\Delta S_T^{\ominus}$	$\Delta G_T^{\ominus}$	K_T
Ⅰ	298	-14.3	-34.5	20.2	2.9×10^{-4}
	350	-13.7	-39.8	26.1	1.3×10^{-4}
Ⅱ	298	-31.7	-42.0	10.4	0.015
	350	-31.1	-48.8	17.7	0.002
Ⅲ	298	-12.0	-33.3	21.3	1.9×10^{-4}
	350	-11.2	-38.3	27.1	9.0×10^{-5}
Ⅳ	298	-14.1	-34.6	20.5	2.6×10^{-4}
	350	-13.4	-39.9	26.5	1.1×10^{-4}
Ⅴ	298	-19.46	-41.52	22.06	1.4×10^{-4}
	350	-18.9	-48.4	29.5	4.0×10^{-5}

① $\Delta H_T^{\ominus}$、$T\Delta S_T^{\ominus}$ 和 $\Delta G_T^{\ominus}$ 的单位均为 kJ·mol⁻¹，$\Delta H_T^{\ominus}$ 已作 ZPE 校正。

6.5　$H_2O_2/(H_2O)_n(n=1\sim3)$混合体系的分子间相互作用

过氧化氢/液体水(H_2O_2/H_2O)混合体的组成和结构简单,具有极高爆轰性能[16]。因过氧化氢不稳定性,相关实验难度大,故对相应体系的研究工作报道不多[16~18]。我们用 *ab initio* 方法,首次研究 $H_2O_2/(H_2O)_n(n=1\sim3)$混合体的结构、IR 光谱、结合能和热力学性质,并通过自然键轨道(NBO)分析探讨了分子间相互作用的本质[31,32]。

由 Chem3D 得到 H_2O_2/H_2O 混合体的初始几何构型,然后用 Berny 方法在 MP2 水平下作全优化,所选基组为 6-311G* 和 aug-cc-pVDZ。研究表明[33],较大的基组(如 cc-pV5Z)和考虑电子相关对有效地描述氢键体系十分重要。但当 H_2O_2/H_2O 混合体的聚合度较大时限制了大基组的运用。为确证所选基组的适合性,对所有优化构型均再用 aug-cc-pVTZ 作单点计算,所得结果与仅用 6-311G* 时相近,表明运用 6-311G* 可行。在优化构型基础上作自然键轨道分析和振动频率计算,由振动频率和统计热力学求得由子体系形成聚合体的热力学性质变化。键鞍点上电子密度由 AIM2000 程序求得,Bader 的分子中原子理论(AIM)对配分空间有严格的边界定义[34],相对于其他方法如 Mulliken 集居分析,其所得结果具有基本上不依赖于基组大小的优越性。

6.5.1　几何构型

求得 H_2O_2/H_2O 聚合体的稳定结构如图 6.8 所示。不同基组所得分子间间距的差别较小。除Ⅲ的 $O_3\cdots H_{10}$外,aug-cc-pVDZ 基组下所得分子间距比用 6-311G* 时稍大。表 6.20 列出 MP2/aug-cc-pVDZ 水平下 H_2O_2 分子的部分几何参数。所有聚合体均形成环状结构,其中 H_2O_2 和 H_2O 均同时作为质子的受体和给体参与分子间相互作用。这与由红外光谱推测的结构相一致[17]。有趣的是,链状结构的 H_2O_2/H_2O 聚合体不是势能面上的极小点,即只有 H_2O_2 和 H_2O 同时作为质子的受体和给体的结构才稳定存在。Tso 和 Lee 曾提出 HOOH 作为 2 个质子给体的分叉结构[18],但不稳定存在,即也不是势能面上的极小点。最小分子间距次序为Ⅰ(0.1920nm)>Ⅱ(0.1893nm)>Ⅲ(0.1721nm)。由分子间距和分子间 O…H 的数目可推测分子间相互作用的强度排序为Ⅰ<Ⅱ<Ⅲ。与单体 H_2O_2 相比,所有参与分子间相互作用的 O—H 键或 O—O 键的长度均增加 0.2~2.2pm,而所有其他键的键长则基本不变。众所周知,过氧化氢的分解始于过氧键的断裂。分子间相互作用使 O—O 键增长。据此可推测,分子间相互作用可能增加其感度,恰与 H_2O_2/H_2O 混合体中水的质量分数增加至 14.0 %时,其感度不断增加的实验事实

相一致[16]。与 H_2O_2 单体相比，除Ⅲ的二面角外，3 种聚合体的键角和二面角变化均较小，表明分子间相互作用对键的弯曲和绕 O—O 轴的内旋转影响较小。

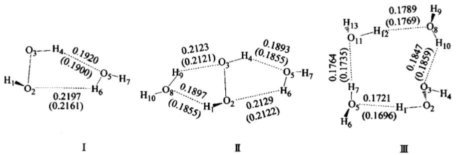


图 6.8　MP2/aug-cc-pVDZ 水平下 H_2O_2/H_2O 聚合体的优化构型、分子间距(nm)和原子编号(括号中的分子间距为 MP2/6-311G* 计算值)

表 6.20　MP2/aug-cc-pVDZ 水平下 H_2O_2/H_2O 聚合体的优化几何参数①

几何	H_2O_2	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
$r_{1\text{-}2}$	0.0972	0.0972	0.0983	0.0994
$r_{2\text{-}3}$	0.1470	0.1472	0.1475	0.1473
$r_{3\text{-}4}$	0.0972	0.0981	0.0983	0.0971
$\theta_{1\text{-}2\text{-}3}$	99.1	99.2	98.2	98.5
$\theta_{2\text{-}3\text{-}4}$	99.1	98.3	98.2	99.5
$\varphi_{1\text{-}2\text{-}3\text{-}4}$	112.9	112.1	115.1	123.0

① 键长：nm，键角和二面角：°。

6.5.2　原子电荷和电荷转移

表 6.21 列出在 MP2/aug-cc-pVDZ 水平下 H_2O_2/H_2O 聚合体各原子电荷。电荷的重新分布主要发生在参与分子间相互作用的 O…H 原子上。H_2O_2 中参与分子间相互作用的氢原子失去 0.0817～0.2192 e，而与水中的氢相作用的 H_2O_2 氧原子则得到 0.0622～0.2140 e。当水分子数增加时相应的电荷转移数也增加，表明存在分子间相互作用协同效应。最大电荷转移数为Ⅲ中的原子，同样说明Ⅲ中分子间相互作用较强。

表 6.21　H_2O_2/H_2O 聚合体的原子电荷(a.u.)

原子编号	H_2O_2	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
H_1	0.2581	0.2721	0.3592	0.4773
O_2	−0.2581	−0.3203	−0.3607	−0.3387
O_3	−0.2581	−0.2772	−0.3616	−0.4721
H_4	0.2581	0.3398	0.3606	0.3049

6.5.3　振动频率和频率移动

H_2O_2/H_2O 聚合体和相应单体的简谐振动频率(cm^{-1})列于表 6.22。当频率校正因子为 0.95 时,二元混合体 Ⅰ 的振动频率除 $\nu_2(Aq)$外,其计算值与实验值之差在 - 10～22 cm^{-1}范围之内。频率 $\nu_1(Hpo)$对应于过氧化氢 O—H 键的摇摆振动,与相应的单体相比,$\nu_1(Hpo)$表现出大的蓝移(164～216 cm^{-1})。$\nu_2(Hpo)$ 为参与分子间相互作用的 O—H 键的伸缩振动,表现出很大的红移(- 163～ - 438 cm^{-1}),该振动模式因引起较大的偶极矩变化而具有很大的强度。O—H 伸缩振动频率的红移随混合体中水分子数增加而增大,展现了分子间相互作用的协同效应。在二元混合体中,计算所得 H_2O_2 的 O—H 伸缩振动红移比实验值[17] - 135 cm^{-1}稍大。相反,Ⅲ的 $\nu_3(Hpo)$ 几乎与单体相同,因为该振动模式属于没有参与分子间相互作用的 O—H 键伸缩振动。单体 H_2O_2 中 O—O 伸缩频率约为 867 cm^{-1},与单体相比,混合体表现出一定的红移(- 14cm^{-1}以内),也预示分子间相互作用导致感度增加。$\nu_1(Aq)$为水的 OH 剪切振动,Ⅲ的 $\nu_1(Aq)$表现为较小的蓝移。$\nu_2(Aq)$和 $\nu_3(Aq)$ 属于水的 O—H 伸缩振动,其中 $\nu_2(Aq)$ 属于参与分子间环状结构中的 O—H 键,该振动模式表现为很大的红移(- 49～ - 349 cm^{-1})并伴随着强度的急剧增加,而未参与分子间相互作用的 O—H 伸缩振动 $\nu_3(Aq)$仅表现为很小的红移。Ⅱ的 $\nu_3(Aq)$强度较小,因其属于 O_8—H_{10}和 O_5—H_7 键的对称伸缩振动。

表 6.22　MP2/aug-cc-pVDZ 水平下 H_2O_2/H_2O 聚合体和相应单体的振动频率(cm^{-1})和强度①

频率	H_2O_2 或 H_2O	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	实验值② H_2O_2—H_2O
$\nu_1(Hpo)$	716.6(187.9)	880.2(166.6)	932.8(306.9)	922.2(130.6)	869.8
$\nu_2(Hpo)$	3601.5(105.4)	3437.9(329.2)	3397.8(597.9)	3163.8(684.9)	3460.0
$\nu_3(Hpo)$	3603.9(29.9)	3600.2(64.2)	3413.1(134.4)	3614.9(78.7)	3590.0
ν_4(O—O)	867.2(3.6)	853.6(65.2)	854.3(5.5)	855.8(29.6)	
$\nu_1(Aq)$	1724.1(88.5)	1721.4(90.0)	1724.3(133.1)	1739.3(70.6)	
$\nu_2(Aq)$	3640.0[3657]③(13.6)	3590.9(84.8)	3567.3(150.5)	3290.8(1034.7)	3522.0
$\nu_3(Aq)$	3723.8[3756]③(76.1)	3700.0(116.3)	3696.4(15.5)	3693.1(70.3)	3701.0

① 频率校正因子为 0.96, 对水的 $\nu(Aq)$仅列出最大和最小值,圆括号中的值为频率强度。

② 实验值取自文献[17]。

③ 实验值取自文献[35]。

6.5.4 结合能

表6.23给出校正前后的结合能。表6.23中的结构均无振动虚频，确证图6.8中的结构为其势能面上的最小点。在MP4/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ水平下，经BSSE校正后的结合能有如下顺序：$2\Delta E_{\text{I}} < \Delta E_{\text{II}}$ 和 $3\Delta E_{\text{I}} < \Delta E_{\text{III}}$，表明随加入到混合体中的水分子增多，体系变得更加稳定。二元混合体经BSSE校正的结合能为26.14 kJ·mol^{-1}，该值比水二聚体最精确的结合能实测值(约2×15 kJ·mol^{-1})稍小[36]。由此可预示 H_2O_2/H_2O 二元混合体中的氢键比水二聚体的氢键略为弱一些，部分原因为前者中O…H—O氢键偏离直线构型。二元混合体的结合能与Engdahl等由实验测定频率移动值所推测的结合能(略小于2倍的水二聚体离解能)极为吻合[17]。然而，对 $H_2O_2/(H_2O)_2$ 和 $H_2O_2/(H_2O)_3$ 混合体而言，其结合能分别略大于水二聚体离解能的3倍和很大于水二聚体离解能的4倍，在这里，相互作用的协同效应抵消了O…H—O氢键对直线偏离的影响，因而结合能随混合体中分子数增加而急剧增大。MP4和MP2计算所得结合能几乎相同。虽然MP4方法可得更精确的结合能，但它对计算资源要求更高，故对较大体系MP2计算不失为较好的选择。对所有混合体而言，相关相互作用能与总结合能之比至少为36.3%，表明考虑电子相关效应在计算结合能时极为重要。对混合体Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ，其校正结合能 $\Delta E(\text{MP2})_{\text{C}}$ 和 $\Delta E(\text{MP2})$ 之差分别为5.5、11.7和21.2 kJ·mol^{-1}，表明作BSSE校正的必要性。因CP方法对BSSE校正往往偏高，故在系统比较了一些体系的结合能、焓和自由能理论值和实验值的差别后，有人提出了50% BSSE校正方案[37,38]。从表6.23中的数据看，进行50% BSSE校正所得二元混合体的结合能 $\Delta E(\text{MP2})_{\text{C/2}}$ 为：在aug-cc-pVDZ基组下29.17 kJ·mol^{-1}；在aug-cc-pVTZ基组下29.89 kJ·mol^{-1}。其值几乎等于水离解能的2倍，而非小于水离解能的2倍(这一从实验推测的结果)[17]。可见，尽管同一混合体在不同基组下的50%BSSE校正结合能很相近，但在本研究中取50% BSSE校正方案并不合适。

为了确证所选基组(aug-cc-pVDZ)的适合性，在aug-cc-pVTZ更大基组下做单点计算并求得其结合能。从表6.23可见对混合体Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ，两种基组下的结合能 $\Delta E(\text{MP2})_{\text{C}}$ 分别相差1.94、4.20和9.98 kJ·mol^{-1}，差别并不大，也表明所得结合能已接近其基组下限值。从表6.23还可见，当采用aug-cc-pVTZ基组时，BSSE将大为减小。

在MP4/6-311G*//MP2/6-311G*水平下，所有非校正结合能均大于aug-cc-pVDZ基组所得相应值，但MPn校正结合能则相反，这主要由于CP方法往往过高地校正了BSSE[29]。此外，在不同基组下混合体结合能的差别随其分子数的增加而加大。

表 6.23 H_2O_2/H_2O 聚合体的结合能($kJ\cdot mol^{-1}$)①

基组		Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
aug-cc-	ΔE(HF)	-19.86	-38.76	-77.79
pVDZ	ΔE(MP2)	-31.91 (37.8)	-67.02 (42.2)	-122.05 (36.3)
	ΔE(MP4)	-32.31	-67.66	-122.21
	$\Delta E(HF)_C$	-18.02	-34.78	-70.81
	$\Delta E(MP2)_C$	-26.43	-55.30	-100.83
	$\Delta E(MP2)_{C/2}$	-29.17	-61.16	-111.44
	$\Delta E(MP4)_C$	-26.14	-54.51	-98.68
aug-cc-	ΔE(HF)	-18.06	-34.84	-73.05
pVTZ②	ΔE(MP2)	-31.40	-65.93	-119.62
	$\Delta E(HF)_C$	-17.39	-33.48	-70.97
	$\Delta E(MP2)_C$	-28.37	-59.53	-108.81
	$\Delta E(MP2)_{C/2}$	-29.89	-62.73	-114.22
6-311G*	ΔE(HF)	-29.03	-59.50	-114.29
	ΔE(MP2)	-42.13	-85.30	-154.04
	ΔE(MP4)	-41.44	-83.52	-149.92
	$\Delta E(HF)_C$	-19.48	-39.92	-81.91
	$\Delta E(MP2)_C$	-24.40	-48.48	-93.41
	$\Delta E(MP4)_C$	-23.42	-46.09	-88.59

① 括号中的值为[ΔE(MP2)—ΔE(HF)]/ΔE(MP2)×100%,$\Delta E_{C/2}$为 50%BSSE 校正。

② MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ 水平,仅做单点能计算。

6.5.5 键鞍点电子密度

在 MP2/aug-cc-pVDZ 优化结构基础上,求得键鞍点的电子密度 $\rho_{N\cdots H}$与 $\rho_{N—H}$之比,结果列于表 6.24。由 AIM 方法求得的电子密度对基组和电子相关的依赖性

表 6.24 键鞍点电子密度

聚合体	键	$\rho/\text{Å}^{-3}$	$\rho_{N\cdots H}/\rho_{N—H}$
Ⅰ	O2⋯H6	0.11	0.04
	O5⋯H4	0.17	0.07
	O2—H1	2.44	1.00
Ⅱ	O2⋯H6	0.12	0.05
	O3⋯H9	0.12	0.05
	O5⋯H4	0.18	0.08
	O8⋯H1	0.18	0.08
	O2—H1	2.33	1.00
Ⅲ	O3⋯H10	0.18	0.08
	O5⋯H1	0.26	0.12
	O8⋯H12	0.22	0.10
	O11⋯H7	0.23	0.10
	O2—H1	2.21	1.00

性小[34]。分子间 O…H 键和其邻近 O—H 键上的电子密度比为 0.04～0.12，表明在 H_2O_2/H_2O 混合体中存在氢键。当 H_2O_2 作为质子给体时，H_2O_2 和 H_2O 之间所形成的氢键比 H_2O_2 作为质子受体时所形成的氢键强。从 ρ 值判断，Ⅲ的 H_2O…HOOH 氢键比其中水分子间氢键强得多。这种趋势表明，过氧化氢比水的质子给予能力强，即 H_2O_2 的酸性比 H_2O 强。

6.5.6　自然键轨道分析

NBO 电子供体(donor)轨道 i、电子受体(acceptor)轨道 j 和它们之间相互作用的稳定化能 E 列于表 6.25。NBO 轨道相互作用强度与稳定化能 E 成正比。氧原子向其邻近的 C—H 反键提供孤电子对，使分子间 O…H 键得到加强。水的氧原子作为电子给体比过氧化氢的氧原子作为电子给体时获得更多的稳定化能，并且混合体中的 NBO 相互作用的稳定化能随着水分子数的增加而增加。最大的 NBO 相互作用稳定化能($124.56\ kJ\cdot mol^{-1}$)出现在Ⅲ中，归因于Ⅲ的 O(5)作为电子给体向其邻近电子受体 O(2)—H(1)反键轨道提供孤对电子。

表 6.25　分子间 NBO 相互作用及其稳定化能($kJ\cdot mol^{-1}$)①

聚合体	给体	受体(BD*)	E
Ⅰ	O5	O3—H4*	1.13
	O2	O5—H6*	1.30
	O5—H6	O3—H4*	3.31
	O2(2)	O5—H6*	10.71
	O5(2)	O3—H4*	48.16
Ⅱ	O8	H1—O2*	1.21
	O5	O3—H4*	1.21
	O2	O5—H6*	1.21
	O3	O8—H9*	1.26
	O8—H9	H1—O2*	4.35
	O5—H6	O3—H4*	4.35
	O2(2)	O5—H6*	16.28
	O3(2)	O8—H9*	16.74
	O8(2)	H1—O2*	52.80
	O5(2)	O3—H4*	53.68
Ⅲ	O5—H7	H1—O2*	3.68
	O3 (2)	O8—H10*	51.59
	O8 (2)	O11—H12*	89.58
	O11(2)	O5—H7*	95.23
	O5 (2)	H1—O2*	124.56

① LP 表示孤对电子，* 表示反键。

6.5.7　热力学性质

基于振动分析和统计热力学方法，求得各多聚体的标准热力学函数：熵（$S_m^\ominus$）和焓（$H_m^\ominus$），其结果列于表 6.26。在 200～800 K 温度范围内，由单体形成混合体熵和焓均减小。分子间相互作用是一个放热过程，并伴随着熵值减小。由单体结合为混合体的，焓变次序为 $(\Delta H_T)_{\text{I}} > (\Delta H_T)_{\text{II}} > (\Delta H_T)_{\text{III}}$，由此得出分子间相互作用的顺序为Ⅰ＜Ⅱ＜Ⅲ，这与由结合能导致的结论相一致。由方程式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 和理想气体模型，求得 298.15 K 时由单体结合成Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ的 Gibbs 自由能变化值（ΔG）分别为 10.98、20.24 和 17.30 kJ·mol^{-1}。因温度对 ΔH_T 值影响较小，故温度对 ΔG_T 值的影响主要改变 $T\Delta S$ 项。对同一混合体，ΔG_T 随温度的增加而增加。不同温度下的 ΔG_T 值给出混合体不同的稳定性次序，200K 时混合体的稳定次序为Ⅰ＜Ⅱ＜Ⅲ，但 700 K 时则给出相反的稳定性次序。

表 6.26　不同温度下 H_2O_2/H_2O 聚合体的热力学性质①

聚合体	T /K	$S_m^\ominus$ /J·mol^{-1}·K^{-1}	$H_m^\ominus$ /kJ·mol^{-1}	ΔS_T /J·mol^{-1}·K^{-1}	ΔH_T /kJ·mol^{-1}	ΔG_T /kJ·mol^{-1}
Ⅰ	200.00	255.58	8.23	−140.99	−31.28	−3.08
	298.15	279.98	14.27	−144.71	−32.17	10.98
	500.00	301.90	21.90	−144.97	−32.25	25.74
	700.00	337.96	39.80	−142.54	−31.00	54.52
Ⅱ	200.00	297.79	10.95	−279.96	−63.58	−7.59
	298.15	333.42	19.78	−285.74	−64.95	20.24
	500.00	365.65	31.00	−285.57	−64.87	49.36
	700.00	418.68	57.32	−280.24	−62.15	105.99
Ⅲ	200.00	327.44	13.50	−431.49	−111.85	−25.55
	298.15	373.87	25.01	−439.76	−113.81	17.30
	500.00	415.89	39.63	−439.68	−113.76	62.11
	700.00	485.30	74.09	−432.04	−109.85	149.37

① $\Delta S_T = (S_m^\ominus)_i - (S_m^\ominus)_{Hpo} - n(S_m^\ominus)_{Aq}$, $\Delta H_T = (H_m^\ominus + E_{MP4C})_i - (H_m^\ominus + E_{MP4C})_{Hpo} - n(H_m^\ominus + E_{MP4C})_{Aq}$（当 i = Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ时 $n = 1, 2, 3$），$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$，频率校正因子为 0.95。

参 考 文 献

[1] Beu T A, Buck U, Siebers J G, Wheatley R J. A new intermolecular potential for hydrazine clusters: structures and spectra. J. Chem. Phys., 1997, 106: 6795～6805

[2] Beu T A, Buck U, Ettischer I, Hobein M, Siebers J G. Vibrational predissociation spectra of size selected hydrazine cluster: Experiment and calculations. J. Chem. Phys., 1997, 106: 6806～6812

[3] Cabaleiro-Lago E M, Rios M A. Ab initio study of interactions in hydrazine clusters of one to four molecules: cooperativity in the interaction. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 6468～6474

[4] Fessenden R J, Fessenden J S. Organic Chemistry. Boston: Willard Grant Press, 1979

[5] 孙业斌，惠君明，曹欣茂. 军用混合炸药. 北京：兵器工业出版社，1995

[6] Peter P, Pat L. Computational studies of structure and properties of energetic difluoramines. Adv. Mol. Struct. Res., 1997, 3: 269～285

[7] Grebennikov V N, Manelis G B, Nazin G M. Thermal decomposition of difluoroamines. Int Annu Conf ICT 1996, 27th, 8.1～8.8

[8] Hillebrand C, Klessinger M, Eckert-Maksic M, Maksic Z B. Theoretical model calculations of the proton affinities of aminoalkanes, aniline and pyridine. J. Phys. Chem., 1996, 100: 9698～9702

[9] Urbański T. Chemistry and Technology of Explosives, Vol. 1. Oxford: Pergamon press, 1964

[10] 孙荣康，任特生，高怀琳. 猛炸药的化学与工艺学(上). 北京：国防工业出版社，1981

[11] Maxwell L R, Mosley V M. Molecular structure of nitrogen dioxide and nitric acid by electron diffraction. J. Chem. Phys., 1940, 8: 738～744

[12] Badger R M, Bauer S H. Absorption spectra of the vapors of twelve alcohol and of nitric acid in the region of the O—H harmonic band at λ9500. J. Chem. Phys., 1936, 4: 711～715

[13] Luzzati V. Crystalline structure of anhydrous nitric acid. Acta Cryst., 1951, 4: 120～131

[14] Henrik G. Kjaergaard. Calculated OH-stretching vibrational transitions of the water-nitric acid complex. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 2979～2987

[15] Sato M, Setokuchi O, Yamada K M T, Ibusuki T. Experimental simulation of infrared spectra of PSCs: films of nitricacid/water-ice mixture at low temperatures observed by grazing-angle reflection. Vibrational Spectroscopy, 2003, 31: 167～172

[16] Engelke R, Sheffield S A, Davis L L. Experimental and predicted detonation parameters for liquid-phase H_2O_2-H_2O mixtures. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 6894～6898

[17] Engdahl A, Nelander B. The structure of the water-hydrogen peroxide complex: a matrix isolation study. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2: 3967～3970

[18] Tso T L, Lee E K C. Role of hydrogen bonding studied by the FTIR spectroscopy of the matrix-isolated molecular complexes, dimer of H_2O, $H_2O \cdot CO_2$, $H_2O \cdot CO$ and $H_2O_2 \cdot nCO$ in solid O_2 at 12-17 K. J. Phys. Chem., 1985, 89: 1612～1618

[19] Li J S, Xiao H M, Dong H S. Theoretical study on intermolecular interaction of epoxyethane dimer. Int. J. Quantum Chem., 2000, 78: 94～98

[20] Li J S, Zhao F, Jing F Q, Xiao H M. A theoretical study of intermolecular interaction of HNO_3 dimer. J. Mol. Struct. (Theochem), 2001, 574: 213～220

[21] Ju X H, Xiao H M. Intermolecular interaction of hydrazine dimers: a comparative theoretical study. J. Mol. Struct. (Theochem), 2002, 588: 79～86

[22] Ju X H, Xiao H M. Ab initio study on intermolecular interactions of energetic clusters, J. Energetic Mater., 2002, 20: 153～164

[23] Ju X H, Xiao H M. Ab initio study on Interactions in difluoroamine clusters from one to four molecules. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002, 27: 320～326

[24] Ju X H, Xiao J J, Xiao H M. Theoretical study on intermolecular interactions and thermodynamic properties of water-hydrogen peroxide clusters. J. Mol. Struct. (Theochem), 2003, 626: 231～238

[25] Kohata K, Fukuyama T, Kuchitsu K. Molecular structure of hydrazine as studied by gas electron diffraction. J. Phys. Chem., 1982, 86: 602～606

[26] Fraser G T, Nelson D D Jr, Charo A, Klemperer W. Microwave and infrared characterization of several weakly bound NH_3 complexes. J. Chem. Phys., 1985, 82: 2535~2546

[27] Muisken F, Pertsch T. Infrared photodissociation of size-selected small ammonia clusters. Chem. Phys., 1988, 126: 213~218

[28] Paizs B, Suhai S. Comparative study of BSSE correction methods at DFT and MP2 levels of theory. J. Comput. Chem., 1998, 19: 575~584

[29] Chalasinski G, Szczesniak M M. Origins of structure and energetics of van der Waals clusters from ab initio calculations. Chem. Rev., 1994, 94: 1723-1765

[30] Pople J A, Schlegel H B, Krishnan R, Defrees D J, Binkley J S, Frisch M J, Whiteside R A, Hout R F, Hehre W J. Molecular orbital studies of vibrational frequencies. Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp., 1981, 15: 269~278

[31] Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. Natural population analysis. J. Chem. Phys., 1985, 83: 735~746

[32] Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. Chem. Rev., 1988, 88: 899~926

[33] Tsuzuki S, Uchimaru T, Matsumura K, Mikami M, Tanabe K. Effects of basis set and electron correlation on the calculated interaction energies of hydrogen bonding complexes: MP2/cc-pV5Z calculations of H_2O—MeOH, H_2O—Me_2O, H_2O—H_2CO, MeOH—MeOH, and HCOOH—HCOOH complexes. J. Chem. Phys., 1999, 110: 11906~11910

[34] Bader R F. Atoms in Molecules: a Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990

[35] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, FL, 1997, pp. 9/18~19 9/76~78

[36] Feyereisen M W, Feller D, Dixon D A. Hydrogen bond energy of the water dimer. J. Phys. Chem., 1996, 100: 2993~2997

[37] Kim J, Kim K S. Structures, binding energies, and spectra of isoenergetic water hexamer clusters: Extensive ab initio studies. J. Chem. Phys., 1998, 109: 5886~5895

[38] Kim K S, Tarakeshwar P, Lee J Y. Molecular clusters of π-systems: theoretical studies of structure, spectra, and origin of interaction energies. Chem. Rev., 2000, 100: 4145~4186

第七章 高能晶体及其吸附体系中的分子间相互作用

实际使用的单体炸药或混合炸药多以固相存在。因此，研究高能晶体比研究相应的气相多聚体更具有实用意义。虽然对离子型晶体和原子(共价)型晶体已有很多高水平的计算研究报道。然而，可能由于分子型晶体较大较复杂，直到 1990 年 Dovesi 等[1]才将从头计算 Hartree-Fock(HF)原子轨道线性组合方法引入分子晶体的周期计算中。在 2000 年之前，对分子晶体的严格第一性原理从头计算(*ab initio*)研究，仅见用于尿素[1,2]、氰化氢[3]、冰Ⅷ[4]、对硝基苯胺和对氨基-对硝基联苯[5,6]等少数体系。而先前对高能爆炸物分子晶体的能带结构理论研究，只有近似的推广 Hückel 晶体轨道(EH-CO)法用于纤维素、硝化纤维素[7~9]和奥克托金(HMX)[10]的报道。近年来，我们运用第一性原理密度泛函理论(DFT)方法，首次对高能材料中具有代表性的分子晶体作高水平的计算研究，求得晶相条件下电荷密度分布、晶格能、分子中键集居数、能带结构和态密度等，揭示了晶体中的分子间相互作用和结构-性能规律性联系。

本章依次报道对 HMX、TATB(及其吸附水体系)、Fox-7、ONC 和 PETN 等分子型晶体的新近研究结果[11~15]。

7.1 β-HMX 晶体中的分子间相互作用

奥克托金即环四甲撑四硝胺(HMX)，是使用极广、迄今综合性能最优的猛炸药，许多高能材料的综合性能均以其作参照比较标准。HMX 的结构、物理、化学和爆炸性质已有许多报道和总结[16~25]。最近 Thomas 等[21]用 Monte Carlo 方法对 HMX 的力学性能以及用赝势基组对 α-、β-和 δ-三种 HMX 晶型的晶胞参数作优化计算，但对其晶体的能带结构除 EH-CO 计算[10]外，至今未见高水平研究报道。HMX 有四种晶体结构[17~19]，其中 β-HMX(图 7.1)在室温下最稳定。本节介绍 β-HMX 晶体的密度泛函理论(DFT)高水平计算研究结果，探讨了精确的能带和电子结构与若干性能之间的关联。

7.1.1 计算方法

分别应用 Crystal 98[26]和 Gaussian 98[27]程序包完成 β-HMX 的晶体周期计算和孤立单分子及其二聚体的计算。β-HMX 晶体几何取自中子衍射数据，晶胞属 $P2_1/c$ 空间群，晶胞参数为 $a = 0.654$ nm, $b = 1.105$ nm, $c = 0.870$ nm, $\beta =$

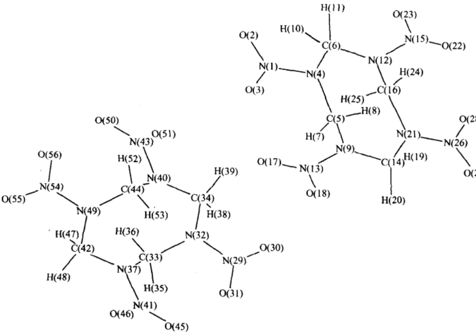


图 7.1 β-HMX 的晶胞结构

124.3°[19]。计算孤立单分子及其二聚体时取晶体中构型以利比较。使用密度泛函理论(DFT) Becke 三参数杂化方法[28],结合 Lee-Yang-Parr 非定域相关函数[29],即 B3LYP 方法,此方法充分考虑了电子相关,保持了从头计算 MO 法很多优点,又较为节省机时。取 6-31G** 基组;因该基组已被成功地用于尿素[2]、HCN[3]和冰Ⅷ[4]等分子晶体的精确计算。周期计算中的 Monkhorst 格点收缩因子[30]取 12,在 Brillouin 区产生 312 个 k 点。周期计算收敛精度取 10^{-8},非周期计算收敛精度取程序内定值。所有计算均在 PⅢ微机和 ALPHA 工作站上完成。

β-HMX 晶体的对称性较高,对称操作数为 4;每个晶胞内有两个对称独立的分子(参见图 7.1),因此升华热不能简单地等于单分子能量和晶体能量之差,而必须考虑晶胞内两个分子间的相互作用能。本文求升华热的计算步骤如下:

(1) 晶胞间相互作用能

(a) 不考虑基组叠加误差(BSSE)时的相互作用能

$$\Delta E^{c}_{rel} = E^{c}_{iso} - E^{c}_{tot} \tag{7.1}$$

式中:E^{c}_{iso}为晶胞间无相互作用时的总能量;E^{c}_{tot}为晶体中晶胞总能量;上标 c 代表晶体。

(b) BSSE 校正后的相互作用能

$$\Delta E_{\mathrm{cal}}^{\mathrm{c}} = \Delta E_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{c}} - \Delta E^{\mathrm{c}} \tag{7.2}$$

式中：ΔE^{c} 为基组叠加误差。

(2) 晶胞内两个分子间的相互作用能

(a) 不考虑基组叠加时的相互作用能

$$\Delta E_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{m}} = 2E_{\mathrm{m}}^{\mathrm{m}} - E_{\mathrm{d}}^{\mathrm{m}} \tag{7.3}$$

式中：$E_{\mathrm{m}}^{\mathrm{m}}$ 为孤立单分子的能量，$E_{\mathrm{d}}^{\mathrm{m}}$ 为两个分子的总能量，上标 m 代表分子。

(b) BSSE 校正后的相互作用能

$$\Delta E_{\mathrm{cal}}^{\mathrm{m}} = \Delta E_{\mathrm{rel}}^{\mathrm{m}} - \Delta E^{\mathrm{m}} \tag{7.4}$$

式中：ΔE^{m} 为基组叠加误差。

(3) 晶体内总相互作用能(升华热)

$$\Delta E = \Delta E_{\mathrm{cal}}^{\mathrm{c}} + \Delta E_{\mathrm{cal}}^{\mathrm{m}} \tag{7.5}$$

7.1.2　能带结构和导电性

在 6-31G** 水平下精确计算能带结构，共得到 640 个晶体轨道，因一个 β-HMX 晶胞中有 2 个分子共 304 个电子，故按能量升高次序可填至 152 个晶体轨道，亦即在晶体中有 152 个能带是充满电子的。图 7.2 给出了 β-HMX 的第一 Brillouin 区 5 个主要特殊 k 点示意和费米能级($E_{\mathrm{F}} = -6.6358$ eV)上下 8 个前沿能带。由图 7.2 可见，在 Brillouin 区的五个倒格矢方向上，随 k 值变化前沿能带曲线很平坦、缺少起伏，表明 HMX 晶体内分子间作用较弱，这是预料之中的，与先前

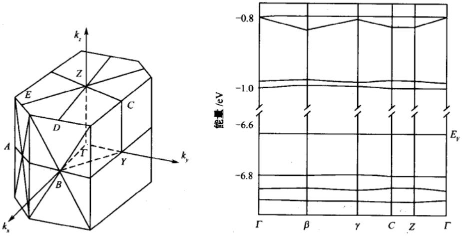


图 7.2　β-HMX 的第一 Brillouin 区示意和前沿能带结构

的 EH-CO 法计算分子晶体的能带结构也是一致的[10]。表 7.1 列出 β-HMX 的前沿带宽和带隙,带宽很窄,均小于 0.2 eV,而沿五个方向的带隙均在 5.644 eV 和 5.651 eV 之间,比 EH-CO 计算带隙(3.16 eV)[10]高,预示 β-HMX 导电性很差,与其类似于绝缘体的实验事实相符。

表 7.1　β-HMX 晶体的前线带宽(ΔE_w)和带隙(ΔE_g)(eV)

能带	E_{min}	E_{max}	ΔE_w	方向	ΔE_g
150	−6.8625	−6.7493	0.1137	$\Gamma—B$	5.645
151	−6.7986	−6.7150	0.0836	$B—Y$	5.651
152	−6.7321	−6.6358	0.0964	$Y—C$	5.646
153	−1.0030	−0.9045	0.0985	$C—Z$	5.646
154	−0.9745	−0.7925	0.1821	$Z—\Gamma$	5.644
155	−0.9053	−0.7116	0.1937		
156	−0.8545	−0.6906	0.1639		
157	−0.7834	−0.5841	0.1993		

此外,由图 7.2 结合表 7.1 还可见,前沿能带中未见如 EH-CO 报道的两两简并状况[10],这说明精确的 B3LYP/6-31G** 计算使能量简并现象得以解除。

7.1.3　相互作用能和升华热

表 7.2 给出 β-HMX 晶体和分子的 DFT-B3LYP/6-31G** 水平的能量计算结果。因在 6-31G** 水平下优化 β-HMX 二聚体的几何很困难,故取其晶体实验构型作单点能量计算。从我们计算 β-HMX 孤立分子在实验构型下和全优化构型下的总能量,发现二者(−1196.5476376 a.u. 和 −1196.5567839 a.u.)仅相差 21.77 kJ·mol⁻¹,即相对偏差很小(6.93×10^{-6}),表明以下计算各相对能量差时不会因几何因素造成过大偏差。

表 7.2　β-HMX 的相互作用能和升华热($kJ\cdot mol^{-1}$)

晶体			分子			
ΔE^c_{rel}	ΔE^c	ΔE^c_{cal}	ΔE^m_{rel}	ΔE^m	ΔE^m_{cal}	ΔE
142.07	−7.22	149.29	16.79	12.00	4.79	154.08

β-HMX 的升华热为晶胞间相互作用能与晶胞内分子间相互作用能之和。由表 7.2 可见,采用实验构型并采用补偿(CP)技术[31]校正 BSSE 后,所得 β-HMX 晶胞间相互作用能为 149.29 $kJ\cdot mol^{-1}$,晶胞内两分子间相互作用能为 4.79 $kJ\cdot mol^{-1}$,故总相互作用能(即计算升华热)为 154.08 $kJ\cdot mol^{-1}$,与实验升华热(175.31

kJ·mol^{-1})[32]相当，相对误差为 12.11%，比同样采用 6-31G** 基组但未考虑电子相关的 Hartree-Fock 水平从头计算[2~4]结果好，文献[2～4]求得其相对误差分别为 20%、15%和 21%。

由表 7.2 还可见，若不进行 BSSE 校正，则求得晶格间相互作用能为 142.07 kJ·mol^{-1}，晶胞内两分子相互作用能为 16.79 kJ·mol^{-1}，故总相互作用能为 158.86 kJ·mol^{-1}——此值与实验升华热更接近，相对误差反而减为 9.38%。究其原因，可能与所采用的基组还不是很大、相应的轨道指数未在晶体场中优化和 HMX 及其二聚体未经几何全优化计算等因素有关。

7.1.4　原子上净电荷和偶极矩

表 7.3 给出在 β-HMX 晶体、孤立双分子和单分子中 B3LYP/6-31G** 计算原子上净电荷。因周期场晶体计算所得 β-HMX 晶胞中两个分子的对应原子电荷相等，故表 7.3 中仅列出其中一个分子的电荷分布。而在孤立双分子中分子 1 (DM1)和分子 2(DM2)的原子电荷有所不同，故表 7.3 中分别对应地列出；参见图 7.1，分子 1 的原子 1 对应于分子 2 的原子 29；原子 2 对应于原子 30；依次类推，原子 28 对应于原子 56。

表 7.3　在 β-HMX 的晶体、孤立双分子和单分子中的原子电荷①

原子	晶体	DM1	DM2	单体	原子	晶体	DM1	DM2	单体
N(1)	0.645	0.687	0.684	0.679	N(15)	0.687	0.692	0.696	0.691
O(2)	−0.419	−0.408	−0.443	−0.419	C(16)	0.052	0.078	0.079	0.079
O(3)	−0.415	−0.438	−0.417	−0.417	O(17)	−0.410	−0.426	−0.412	−0.409
N(4)	−0.287	−0.301	−0.295	−0.303	O(18)	−0.410	−0.408	−0.416	−0.415
C(5)	0.052	0.078	0.078	0.079	H(19)	0.170	0.162	0.161	0.162
C(6)	0.123	0.144	0.131	0.144	H(20)	0.214	0.203	0.195	0.197
H(7)	0.205	0.208	0.212	0.214	N(21)	−0.287	−0.304	−0.303	−0.303
H(8)	0.187	0.160	0.159	0.157	O(22)	−0.415	−0.407	−0.414	−0.409
N(9)	−0.330	−0.356	−0.357	−0.358	O(23)	−0.410	−0.416	−0.408	−0.415
H(10)	0.170	0.164	0.152	0.162	H(24)	0.205	0.214	0.214	0.214
H(11)	0.214	0.198	0.217	0.197	H(25)	0.187	0.157	0.153	0.157
N(12)	−0.330	−0.359	−0.361	−0.358	N(26)	0.645	0.679	0.679	0.679
N(13)	0.687	0.705	0.691	0.691	O(27)	−0.410	−0.418	−0.422	−0.419
C(14)	0.123	0.144	0.145	0.144	O(28)	−0.415	−0.416	−0.419	−0.417

① DM1, DM2 分别表示二聚体中分子 1 和分子 2。

由表 7.3 可见，晶体中各原子电荷呈中心对称，仅 O(2)与 O(27) 和 O(17)与 O(22)的电荷略有不同，其差分别为 0.009e 和 0.005e，由晶胞周期性推知，因它们

分别与相邻晶胞中的 H(36)、H(52)和 H(39)、H(47)形成弱氢键,间距分别为 0.2479、0.2566、0.2566 和 0.2479 nm,故造成对 C_i 的很小偏差。

孤立单分子的计算偶极矩为 0。归因于其分子属 C_i 群,分子中对称性等价原子上的净电荷完全相等(表 7.3)。

对于孤立双分子,其计算的偶极距为 0.88 D。由于分子之间的相互作用,使得分子内和分子之间,原本对称性等价的原子上净电荷都不相等了,致使二聚体存在极性。

7.1.5 重叠集居和热解起爆

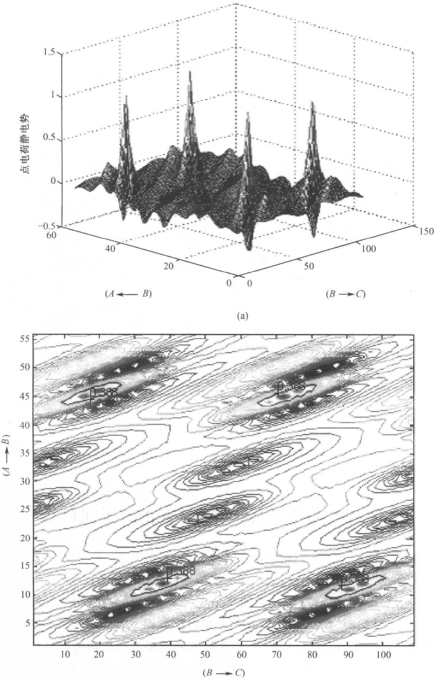
表 7.4 给出 B3LYP/6-31G** 计算 β-HMX 晶体中部分相邻原子的间距(r_{AB})和 Mulliken 重叠集居数(P_{AB})。由表 7.4 可见,在 β-HMX 分子之间,分子 1 的氧原子[O(17)和 O(3)]和另一分子的—CH_2—上最接近的氢原子[即分子 2 的 H(39)]之间,间距分别为 0.2566 nm 和 0.2479 nm,重叠集居分别为 0.008 和 0.12,表明其间存在弱氢键。这与 7.1.4 节中讨论净电荷所得结论相一致。由表 7.4 还可见,在环外各键(N—N, N—O 和 N—H 键)中,以硝胺 N—N 键较长,其间电子的重叠集居最小,与先前推断硝胺类炸药以 N—NO_2 键为热解和起爆引发键相一致[10]。此外表 7.4 显示环内 N—C 键较长,其间电子的重叠集居较小,似可预示断环引发分解反应也是可能的。

表 7.4 β-HMX 晶体的部分键长和重叠集居

	r_{AB}/nm	P_{AB}		r_{AB}/nm	P_{AB}
N(1)—N(4)	0.1354	0.233	N(13)—N(9)	0.1373	0.220
N(1)—O(3)	0.1233	0.371	N(13)—O(18)	0.1209	0.381
N(1)—O(2)	0.1221	0.356	N(13)—O(17)	0.1205	0.379
H(8)—C(5)	0.1110	0.369	H(7)—C(5)	0.1091	0.364
H(39)—C(34)	0.1101	0.381			
N(4)—C(5)	0.1448	0.210	N(9)—C(5)	0.1455	0.207
N(4)—C(6)	0.1472	0.194	N(9)—C(14)	0.1437	0.220
H(39)···O(17)	0.2566	0.008	H(39)···O(3)	0.2479	0.012

7.1.6 点电荷静电势和晶格的断裂分解

图 7.3 给出 B3LYP/6-31G** 计算 β-HMX 晶体的点电荷静电势图及其在晶轴 a 和 b 组成的平面(AB 和 BC 对应于晶格向量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$)上的投影。考察此图与两相邻原胞的几何(图 7.4),发现在分子间相邻硝基氧(图 7.4 中以 4 个圈标志)之间,静电排斥很大,致使该 4 处静电势极高。这表明在晶体中硝基之间的静电势很高,在外界作用下,该处可能首先引发晶格断裂,并进而造成分子中 N—NO_2 键



(a)

(b)

图 7.3　β-HMX 原胞的点电荷静电势

(a)点电荷静电势能面；(b)点电荷静电势能面投影

断裂引发分解和起爆。可见从晶体计算中导致的结论与先前 N—NO_2 键为热解引发键的推断[10]是一致的。

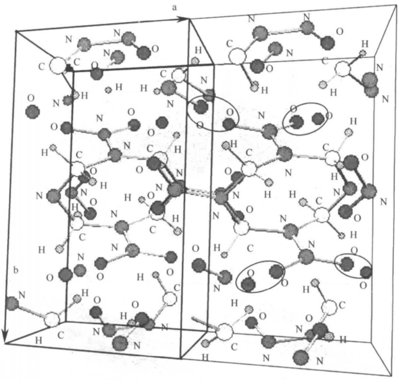


图 7.4　β-HMX 的两个相邻原胞的结构

7.2　TATB 晶体及其吸附水体系的分子间相互作用

1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)是公认的对热、光、冲击波和机械撞击等外界作用均极不敏感并已得到广泛应用的猛炸药。它的晶体和分子结构以及物理、化学和爆炸性质已有许多报道和总结[10,33~36]。它的高度耐热钝感通常归结为分子结构上的高对称(D_{3h})和形成大 π 键(Π_{24}^{18}),以及分子内和分子间氢键使其形成平面层状分子型晶体结构[33]。对系列苯胺类硝基衍生物的半经验 MO 计算发现其分子中热解引发键 C—NO_2 的键级最大[10,36]、均裂 C—NO_2 键的反应活化能最大[37],亦即从电子微观层次上阐明了它的钝感和极其稳定性。它的高能、钝感、安全是突出优点,但使用中存在的最大问题是晶体受热后成长的各向异性和不

可复原性——对该课题的研究和解决成为炸药化学和工艺学研究的热点和国内外关注的焦点。此外，TATB 在合成、使用和贮存中都会和水接触，尤其在制造 TATB 造型粉时更是以水将其化为浆状并要加入氟橡胶溶解液[38]，故而研究 TATB 表面与吸附水的相互作用，不仅具有理论意义，而且具有实用价值。

7.2.1 计算方法

TATB 晶体的周期性计算方法参见 7.1.1 节。TATB 的晶体和分子几何取自 X 射线衍射数据，晶胞属 $P-1$ 空间群，其结构如图 7.5 所示。晶胞参数为 $a=0.9010$ nm，$b=0.9028$ nm，$c=0.6812$ nm，$\alpha=108.59°$，$\beta=91.82°$，$\gamma=119.97°$[33]。周期计算中的 Monkhorst 格点收缩因子[30]取 5，在 Brillouin 区产生 504 个 k 点。

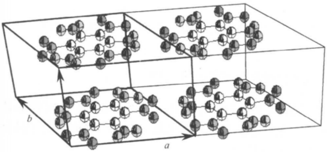


图 7.5 TATB 的实验晶胞结构

在选取 TATB 吸附水分子的模型时，考虑到 TATB 晶体类似石墨层状结构，层与层之间的最小距离约 0.323 nm[10]，其间分子相互作用很弱，故在截取(001)面计算模型时，为节省机时，可近似地只取一层分子。又 TATB 同层表面具有很强的分子内和分子间氢键，故可将其表面视为刚性，仅对吸附在其表面的水分子几何及其相对位置进行优化。先以 Hyperchem 软件扫描求得水和 TATB 各种可能的较稳定构型组合，再以 AM1 法[39]进行优化计算，最后选取能量最低组合（图 7.6）以 Crystal98 程序[26]完成 DFT-B3LYP/6-31G** 水平的晶体周期性计算。

关于晶体表面与所吸附分子的相互作用能（ΔE）计算，我们参照超分子体系中所用的方法[40]，即取 SCF 相互作用能（ΔE^{SCF}）加上相关相互作用能（ΔE^{COR}）。因 DFT-B3LYP 计算包含了电子相关，故以晶体层与所吸附分子的总能量，减去吸附前晶体层的能量与被吸附物的总能量之和，即得相互作用能 ΔE。此外还运用补偿(CP)技术[31]对 ΔE 进行了基组叠加误差(BSSE)校正。

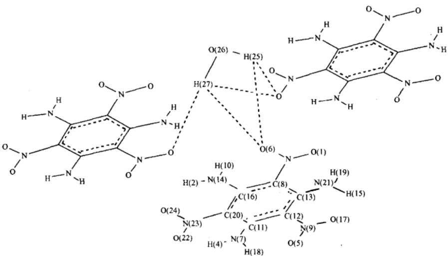


图 7.6　TATB(001)表面与所吸附水的 AM1 优化构型和原子编号

7.2.2　TATB 的优化与实验分子几何

图 7.7 给出 TATB 的 B3LYP/6-31G** 全优化分子几何和晶体实验构型下的分子几何以及二者的重叠示意。全优化几何呈 D_{3h}对称。由于晶体场作用使分子几何偏离平面，包括苯环亦然。

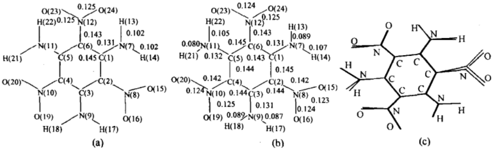


图 7.7　TATB 在 B3LYP/6-31G** 水平下的优化几何(a)、晶体实验几何(b)及二者的重叠示意(c)(键长，nm)
[在重叠图(c)中，粗线代表全优化几何；细线为晶体中几何]

把优化和实验构型下的 TATB 分子键长与文献几何参数[33]相比较，发现苯环上的 C—C 键长(0.143～0.145 nm)处于通常的 C—C 单、双键长(分别约 0.154 nm 和

0.134 nm)之间；环外 C—NH_2 键长(0.131～0.133 nm)和 C—NO_2 键长(0.142～0.143 nm)也处于通常 C—N 单、双键之间(分别约 0.147 nm 和 0.128 nm)；同样地 N—O 键长(0.123～0.125 nm)也介于通常的 N—O 单、双键长(分别约 0.136 nm 和 0.116 nm)之间。先前认为 TATB 属共轭体系、形成大 π 键[10]；这里提供了很好的佐证。

比较两种构型发现，晶体场作用除使苯环偏离平面外，还使得各几何参数均失去了对称性。由图 7.7 可见，C—C、C—N 和 N—O 键长在两种构型下差别不大，一般是实验几何略短于优化几何(仅 0.001～0.002 nm)。但 N—H 键长二者偏离较大：多数实验值较优化值短(0.01 nm)，但 N(7)—H(14)和 N(11)—H(22)又很例外，这归因于 X 射线衍射实验不能准确对 H 原子定位。

7.2.3　TATB 晶体的能带结构和导电性

在 B3LYP/6-31G** 水平下求得 TATB 晶胞的 564 个晶体轨道，其为 264 个电子所填充；于是共形成 132 个占有能带。图 7.8 示出费米能级(E_F = −0.2102 eV)上下 7 个前沿能带。由图 7.8 可见，总体而言前沿能带在布里渊区 6 个倒格矢方向上随 k 值变化的曲线比较平坦，说明 TATB 晶体内分子间相互作用弱于离子和原子型晶体，即属于典型的分子型晶体。然而在(Z—C)、(D—B)、(B—X)和(X—Γ)4 个方向上比在 Z 方向上(Γ—Z)能带略有起伏，说明同层分子间尚存一定相互作用(氢键)，而异层分子间相互作用更弱。(C—D)方向虽属异层，但在该方向上存在同层氢键对能带的投影，也比(Γ—Z)方向上的能带略有起伏。表 7.5 列出 TATB 晶体的前沿带宽和带隙。带宽虽窄(小于 0.31 eV)，但在分子晶体中已属较大者。沿 6 个方向的带隙均在 4.09～4.11 eV 之间，预示 TATB 的导电性介于半导体和绝缘体之间。另一方面，在相同计算水平下 TATB 气相单分子优化结构的 E_{HOMO}和 E_{LUMO}分别为 −0.26607 a.u. 和 −0.10340 a.u.，两者之差为 4.43 eV，与晶体的前沿带隙基本一致。晶体的前沿带隙略小于气相分子的前线轨道能级差，这归因于两者几何构型的差别以及晶体中的分子间相互作用。

表 7.5　TATB 晶体的前线带宽(ΔE_w)和带隙(ΔE_g)(eV)

能带	ΔE_w	方向	ΔE_g
129	0.31	Γ—Z	4.10
130	0.23	Z—C	4.07
131	0.13	C—D	4.07
132	0.20	D—B	4.07
133	0.09	B—X	4.09
134	0.13	X—Γ	4.11
135	0.20		

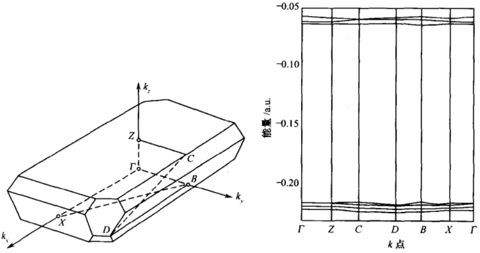


图 7.8 TATB的第一布里渊区和前沿能带结构

7.2.4 TATB晶体的相互作用能和升华热

表 7.6 给出 TATB 晶体和分子在 B3LYP/6-31G** 水平下的相互作用能计算结果。由表 7.6 可见,采用补偿(CP)技术[31]校正 BSSE 后,所得 TATB 晶胞间相互作用能为 132.62 $kJ \cdot mol^{-1}$,晶胞内两分子间相互作用能为 3.63 $kJ \cdot mol^{-1}$,故总相互作用能(即升华热)为 136.25 $kJ \cdot mol^{-1}$,与实验升华热(168.17 $kJ \cdot mol^{-1}$)[41]基本相符。由表 7.6 还可见,若不进行 BSSE 校正,则求得晶格间相互作用能为 84.78 $kJ \cdot mol^{-1}$,晶胞内两分子间相互作用能为 −0.0426 $kJ \cdot mol^{-1}$(显示晶胞内两分子相互排斥,很不合理),故总相互作用能为 84.74 $kJ \cdot mol^{-1}$,该值距实验升华热误差太大,可见进行 BSSE 校正是必要的。

表 7.6 TATB 的相互作用能和升华热($kJ \cdot mol^{-1}$)

晶体			分子		升华热
ΔE^c	ΔE^c_{bsse}	ΔE^s	ΔE^g	ΔE^g_{bsse}	ΔE^s_{cal}
84.78	−47.84	132.62	−0.0426	−3.63	136.25

7.2.5 原子上净电荷、点电荷静电势和化学稳定性

表 7.7 给出 TATB 体相(Bulk)中和全优化孤立分子(Opt)中各原子上的净电

荷。由表 7.7 可见，在全优化单分子中，电荷分布呈很高的对称性，与其几何属 D_{3h}群相一致。而在晶体中，由于分子间相互作用，致使电荷分布失去了对称性。然而，在两种情况下，原子上净电荷的正负和大小趋势是一致的：环 C 均带正电荷，且大小交替分布，与—NH_2 基 N 相连的 C 具正电荷较高；H 均带正电荷，—NH_2基 N 具负电荷；O 具负电荷，—NO_2 基 N 具正电荷。由于—NH_2 基 H 带正电荷多(0.222～0.365 e)，而—NO_2 基 O 带负电荷多(－0.444 ～－0.458 e)，故 TATB 既不宜作还原剂亦不宜作氧化剂，即在化学上很稳定。进一步证实和阐明了早先的半经验定性结论[9,10]。

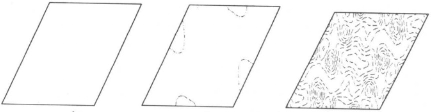
表 7.7　TATB 体相和优化单分子中各原子上净电荷

原子	体相中	分子中	原子	体相中	分子中
C(1)	0.253	0.315	H(13)	0.365	0.330
C(2)	0.180	0.248	H(14)	0.300	0.330
C(3)	0.250	0.315	O(15)	－0.458	－0.451
C(4)	0.209	0.248	O(16)	－0.451	－0.451
C(5)	0.184	0.315	H(17)	0.365	0.330
C(6)	0.153	0.248	H(18)	0.222	0.330
N(7)	－0.550	－0.656	O(19)	－0.444	－0.451
N(8)	0.372	0.335	O(20)	－0.452	－0.451
N(9)	－0.488	－0.656	H(21)	0.301	0.330
N(10)	0.370	0.335	H(22)	0.285	0.330
N(11)	－0.448	－0.656	O(23)	－0.454	－0.451
N(12)	0.384	0.335	O(24)	－0.449	－0.451

图 7.9 给出用 Crgraph98 程序[42]制作的 TATB 晶体的电荷密度(1)和电荷密度形变-体相与孤立分子的电荷密度差(2)，以及点电荷静电势在三个晶面上的投影(3)。以电荷密度投影间隔为 0.067 e·$Å^{-3}$(程序默认值)作图，因(001)晶面上电荷分布均匀且密度很低，故在图 7.9(1a)上无所显示。

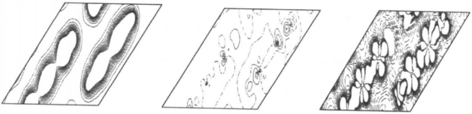
参照图 7.6 考察图 7.9。比较图 7.9(1a)，(1b)和(1c)，发现在(001)面上电荷分布均匀，表明同层电子离域性大；而从(010)和(100)面上的电荷密度投影互不交叉，可见层间电子密度极小。从电荷密度形变可直观地考察分子间的相互作用；比较 2a 和 2b，2c，发现电荷密度形变主要集中于同层之内，既可见同层因氢键使分子间相互作用较强(2a)，又可见异层之间不存在或只有很弱的分子间相互作用(2b 和 2c)。

比较点电荷静电势投影图 7.9(3a)、(3b)和(3c)，发现在(001)同层面上静电势分布很均匀，无论分子内和分子间均无较高电势存在；而在异层之间[(010)和(100)面]静电势分布起伏较大，有明显界面，结合它们的电荷分布，可预示 TATB



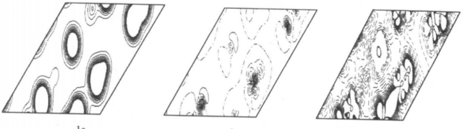
1a　　　　　　2a　　　　　　3a

在（001）晶面上的投影



1b　　　　　　2b　　　　　　3b

在（010）晶面上的投影



1c　　　　　　2c　　　　　　3c

在（100）晶面上的投影

图 7.9　晶体电荷密度(1)及其与孤立分子的电荷密度差(形变)(2)和点电荷静电势(c)在(001) (a)、(010) (b)和(100) (c)三个晶面上的投影

层面(001)在外界作用下很难造成局域能量聚集和电荷传递，这促成 TATB 的极度钝感；但从(001)和(100)面的电荷和点电荷静电势分析，TATB 晶体受热将沿晶轴 c 膨胀，因而可阐明其在热循环工艺中"长大"的各向异性和不可复原性。

7.2.6　TATB 晶体的重叠集居和热解起爆

表 7.8 给出 TATB 晶体体相中部分相邻原子的间距(分子内各键长 r_{AB}见图 7.7a，这里从略)和重叠集居数(P_{AB})。因 TATB 晶体与石墨近似，沿 Z 方向分子呈层状分布(参见图 7.5)，层与层之间的间距高达 0.323 nm[43]，电子重叠很小，故表 7.8 仅给出 TATB 分子内及其同层相邻分子间电子的重叠集居数。由表 7.8 可

见,在 TATB 分子的所有化学键中以 C—NO_2 键的重叠集居数最小,分别为 0.228,0.216 和 0.215,说明该键相对较弱,在外界作用下可能优先断裂热解和起爆,这与先前揭示的热解机理[9,10]相一致。由表 7.8 还可见,TATB 分子内硝基氧和相邻氨基氢之间的距离在 0.170～0.191 nm 之间,相应重叠集居数在 0.042～0.036 之间,表明存在很强的分子内氢键。同层 TATB 分子之间也存在较强氢键,氢键长度为 0.224～0.241 nm,相应的电子重叠集居数在 0.019～0.015 之间。

表 7.8　TATB 晶体中原子间距和重叠集居①

A—B	P_{AB}	A—B	P_{AB}	A—B	P_{AB}
C(1)—C(2)	0.295	H(14)—N(7)	0.327	H(13)···O(24)	0.041(0.170)*
C(2)—C(3)	0.275	O(15)—N(8)	0.274	H(14)···O(15)	0.042(0.179)
C(3)—C(4)	0.296	O(16)—N(8)	0.272	H(17)···O(16)	0.042(0.170)
C(4)—C(5)	0.286	H(17)—N(9)	0.292	H(18)···O(19)	0.036(0.191)
C(5)—C(6)	0.278	H(18)—N(9)	0.354	H(21)···O(20)	0.043(0.179)
C(6)—C(1)	0.287	O(19)—N(10)	0.293	H(22)···O(23)	0.042(0.179)
C(1)—N(7)	0.373	O(20)—N(10)	0.276		
C(3)—N(9)	0.394	H(21)—N(11)	0.329	H(13)···O(20)	0.018(0.226)
C(5)—N(11)	0.426	H(22)—N(11)	0.330	H(14)···O(19)	0.017(0.237)
C(2)—N(8)	0.228	O(23)—N(12)	0.275	H(17)···O(24)	0.019(0.224)
C(4)—N(10)	0.216	O(24)—N(12)	0.270	H(18)···O(23)	0.017(0.237)
C(6)—N(12)	0.225			H(21)···O(16)	0.015(0.236)
H(13)—N(7)	0.287			H(22)···O(15)	0.016(0.241)

① 括号中的数值为原子间距(nm)。

总之,同层 TATB 分子之间结合较紧密,异层之间作用很弱,这从另一角度也可解释,TATB 受热晶体密度降低主要源自 Z 方向(即 c 晶轴方向)的不可复原长大。

7.2.7　TATB 的表面能及其对水的吸附能

TATB 的表面能可由晶体体相总能量(E_{Bulk})与层总能量(E_{Slab})之差得到[44]。经 BSSE 校正前后的 TATB 的表面能分别为 $-20.03\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-19.90\ kJ\cdot mol^{-1}$,与实验值≈$-51\ mJ\cdot m^{-2}$(即≈$-21.65\ kJ\cdot mol^{-1}$)[45]良好相符。该值预示 TATB 属于低表面能(即表面能$<100\ mJ\cdot m^{-2}$[46])的固体,因而难以用普通黏结剂包覆。在实际制造 TATB 造型粉时,多用氟树脂之类的具有强吸电子基团的黏结剂使之包覆成型。

表 7.9 给出经 BSSE 校正前后 TATB 的表面吸附能(ΔE 和 ΔE^{cal})。它等于 TATB 的表面层吸附水后的总能量(E_{ABS})减去层总能量(E_{Layer})与水分子总能量

(E_{Water})之和,该吸附能(-12.61 kJ·mol^{-1}和-10.25 kJ·mol^{-1})与 TATB 的表面能相当。由 BSSE 校正前后的表面能和校正前后的吸附能(ΔE 与 ΔE^{cal})分别地相差较小,与先前的气相中分子间相互作用能计算[47~52]迥然不同。这似乎表明,在该类体系的固相计算中可近似忽略 BSSE 校正。

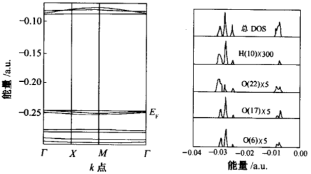
表 7.9 TATB 表面层吸附水后的总能量(E_{ABS})、表面层能量(E_{Layer})、水分子总能量(E_{Water})和经 BSSE 校正前后的吸附能(ΔE)①

E_{Layer}	E_{Water}	E_{ABS}	ΔE	ΔE^{cal}
-2655001.60	-200515.50	-2855529.71	-12.61	-10.25

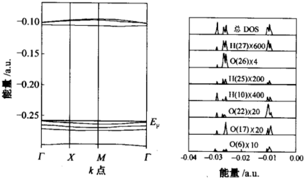
① 能量单位为 kJ·mol^{-1}。

7.2.8 TATB 吸附水后能带结构的变化

图 7.10 给出 TATB(0 0 1)表面吸附水前后的前沿能带和态密度(DOS,图中



(a)



(b)

图 7.10 TATB (0 0 1)表面的 Brilliun 区、前沿能带结构和态密度(DOS)
(a)未吸附水;(b)吸附水

乘号后的数字为对 DOS 原始数据的放大倍数)。由图 7.10 可见,TATB(0 0 1)表面未吸附水的 Fermi 能级为 -0.246a.u.(-6.71 eV),吸附水后降为 -0.259a.u.(-7.06 eV)。由图 7.10 还可见,TATB 表面的前沿能带主要由硝基氧[O(6)和 O(17)]等所贡献,而吸附水之后,水分子将其覆盖,使其态密度有所下降,另一方面,因水分子以 H 吸附而以 O[O(26)] 远离 TATB 表面,故图 7.10(b)中水中 O(26)的态密度很大。

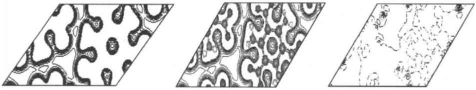
由表 7.10 可见,TATB 表面吸附水后对前沿能带的带宽影响不大,即能带仍相对比较平坦,最大前沿带宽(ΔE_w)均小于 0.16 eV,表明 TATB 吸附水后仍保持其分子型晶体的特点。但 TATB 吸附水后对某些方向上的带隙(ΔE_g)影响较大,如在 $\Gamma—M$ 方向上带隙从 4.29 eV 降为 2.51 eV,从而表明吸附水后使 TATB 导电的各向异性增大!

表 7.10 TATB 吸附水前后的前沿能带带隙(ΔE_g)和带宽(ΔE_w)(eV)

未吸附水				吸附水			
方向	ΔE_g	能带	ΔE_w	方向	ΔE_g	能带	ΔE_w
$\Gamma—X$	4.29	63	0.05	$\Gamma—X$	4.16	68	0.07
		64	0.07			69	0.07
		65	0.15			70	0.13
$X—M$	4.39	66	0.13	$X—M$	4.18	71	0.11
		67	0.03			72	0.04
		68	0.14			73	0.12
$M—\Gamma$	4.29	69	0.15	$M—\Gamma$	2.51	74	0.16

7.2.9 TATB 吸附水后表面电子结构的变化

TATB(0 0 1)表面吸附水前后电子密度发生了变化,参见图 7.11 和表 7.11。由图 7.11 尤其是其中(c)可见,TATB(0 0 1)表面在吸附水后,电子分布变化较大。由表 7.11(结合图 7.6 和图 7.11)可知,TATB 仅将 0.008e 电子转移给水分子。但与水分子最邻近的硝基氧 O(6),O(17)和 O(22) 的电荷比吸附前增加较多,分别为 0.011e,0.018e 和 0.020e。这表明由于水的存在和 TATB 自身的共轭效应造成 TATB 中的电子向吸附水的邻近区域转移,亦即水对 TATB 表面产生了较大影响。由此预示尽管 TATB 不溶于水,但在制作 TATB 造型粉时,其影响将不容忽视。实验也曾指出,水合作用使 TATB/聚合物形成了水-TATB-聚合物的复合物[53]。



(a)　　(b)　　(c)

图 7.11　TATB 吸附水后电子密度的变化

(a)未吸附水的电子密度投影;(b)添加截取层各原子相对位置后的电子密度投影;(c)吸附水前后的电子密度差投影

表 7.11　TATB(0 0 1)面吸附水前后原子上的净电荷

未吸附水				吸附水分子后			
原子	净电荷	原子	净电荷	原子	净电荷	原子	净电荷
O(1)	−0.451	H(15)	0.219	O(1)	−0.448	H(15)	0.215
H(2)	0.354	C(16)	0.260	H(2)	0.357	C(16)	0.264
N(3)	0.369	O(17)	−0.425	N(3)	0.377	O(17)	−0.443
H(4)	0.279	H(18)	0.291	H(4)	0.279	H(18)	0.292
O(5)	−0.456	H(19)	0.356	O(5)	−0.456	H(19)	0.358
O(6)	−0.438	C(20)	0.164	O(6)	−0.449	C(20)	0.170
N(7)	−0.426	N(21)	−0.471	N(7)	−0.421	N(21)	−0.468
C(8)	0.166	O(22)	−0.436	C(8)	0.174	O(22)	−0.456
N(9)	0.363	N(23)	0.381	N(9)	0.363	N(23)	0.388
H(10)	0.292	O(24)	−0.459	H(10)	0.289	O(24)	−0.455
C(11)	0.189			C(11)	0.193		
C(12)	0.186	H(1)	0.298	C(12)	0.194	H(25)	0.289
C(13)	0.234	O(2)	−0.604	C(13)	0.242	O(26)	−0.638
N(14)	−0.541	H(3)	0.306	N(14)	−0.551	H(27)	0.341

表 7.12 给出 TATB 表面吸附水后原子的 Mülliken[54]重叠集居(P_{AB})和与水形成的氢键距离(r)。由表 7.12 可见，与水最邻近的 O(6)，O(17)和 O(22)的成键原子对 O(6)—N(3)，O(6)—H(4)，O(6)—H(10)，O(17)—H(10)，O(17)—H(15)和 O(22)—N(23)的重叠集居数分别从 0.287，0.018，0.047，0.019，0.040 和 0.289 降为 0.281，0.016，0.044，0.015，0.032 和 0.284。同时相应的 O(6)、O(17)和 O(22)则分别和 H_2O 的两个氢原子形成氢键，其距离介于 0.218～0.288 nm 之间。

表 7.12　吸附水前后相邻原子间的 Mülliken 重叠集居和吸附水后的氢键距离

未吸附				吸附水分子后						
原子对	P_{AB}	原子对	P_{AB}	原子对	P_{AB}	原子对	P_{AB}	原子对	r/nm	P_{AB}
O(1)—N(3)	0.278	N(9)—O(17)	0.299	O(1)—N(3)	0.280	N(9)—O(17)	0.280	O(6)···H(25)	0.288	0.002
O(1)—H(19)	0.046	N(9)—C(12)	0.223	O(1)—H(19)	0.045	N(9)—C(12)	0.226	O(6)···H(27)	0.244	0.004
O(1)—H(18)	0.017	H(10)—N(14)	0.326	O(1)—H(18)	0.017	H(10)—N(14)	0.319	O(17)···H(25)	0.228	0.008
H(2)—N(14)	0.288	H(10)—O(17)	0.019	H(2)—N(14)	0.288	H(10)—O(17)	0.015	O(17)···H(27)	0.226	0.003
H(2)—O(24)	0.044	C(11)—C(20)	0.314	H(2)—O(24)	0.044	C(11)—C(20)	0.306	O(22)···H(27)	0.218	0.015
H(2)—O(5)	0.02	C(11)—C(12)	0.313	H(2)—O(5)	0.02	C(11)—C(12)	0.313			
N(3)—O(6)	0.287	C(12)—C(13)	0.328	N(3)—O(6)	0.281	C(12)—C(13)	0.321			
N(3)—C(8)	0.231	C(13)—N(21)	0.42	N(3)—C(8)	0.231	C(13)—N(21)	0.421			
H(4)—N(7)	0.331	N(14)—C(16)	0.399	H(4)—N(7)	0.329	N(14)—C(16)	0.392			
H(4)—O(22)	0.047	H(15)—N(21)	0.354	H(4)—O(22)	0.043	H(15)—N(21)	0.343			
H(4)—O(6)	0.018	H(15)—O(17)	0.04	H(4)—O(6)	0.016	H(15)—O(17)	0.032			
O(5)—N(9)	0.278	H(15)—O(22)	0.02	O(5)—N(9)	0.276	H(15)—O(22)	0.017			
O(5)—H(18)	0.046	C(16)—C(20)	0.318	O(5)—H(18)	0.045	C(16)—C(20)	0.321			
O(6)—H(10)	0.047	H(19)—N(21)	0.291	O(6)—H(10)	0.044	H(19)—N(21)	0.292			
N(7)—H(18)	0.327	H(19)—O(24)	0.021	N(7)—H(18)	0.328	H(19)—O(24)	0.02			
N(7)—C(11)	0.448	C(20)—N(23)	0.234	N(7)—C(11)	0.449	C(20)—N(23)	0.238			
C(8)—C(16)	0.329	O(22)—N(23)	0.289	C(8)—C(16)	0.326	O(22)—N(23)	0.284			
C(8)—C(13)	0.306	N(23)—O(24)	0.273	C(8)—C(13)	0.306	N(23)—O(24)	0.276			
H(1)—O(2)	0.324			H(25)—O(26)	0.332					
H(3)—O(2)	0.304			O(26)—H(27)	0.314					

7.3　Fox-7 晶体的分子间相互作用

1,1-二氨基二硝基乙烯俗称 Fox-7,是一种最近合成备受关注的钝感高能炸药(IHE),它的能量密度大于 TATB,感度接近 TATB,耐热性能很好。它的合成、结构、物理、化学和爆炸性质已有许多报道和总结[55~58]。但已有的理论研究只限于气相分子[57,58]。我们通过对 Fox-7 晶体的密度泛函理论(DFT)B3LYP/6-31G** 水平周期性计算,求得其能带和电子结构,探讨了结构-性能关系[15]。

7.3.1　计算方法

用 Crystal 98 程序包完成 Fox-7 的晶体周期性计算和孤立单分子计算。为了考察晶体中分子间相互作用的协同效应,还从晶胞中抽取出以氢键相连的二聚体分子进行单点计算。由于 Crystal 98 程序不能进行非周期性基组叠加误差(BSSE)校正,故二聚体分子的计算用 Gaussian98 程序。Fox-7 晶胞结构参数取自 X 射线衍射数据。其晶胞属 $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数为 $a=0.6941$ nm, $b=0.6569$ nm,

$c = 1.1315$ nm, $\beta = 90.55°$[56]。Fox-7 的分子和晶胞结构如图 7.12 所示。计算用 DFT-B3LYP 方法,基组选用 6-31G**。能量收敛精度均取 10^{-7} a.u.,其余参见 7.1.1 节。

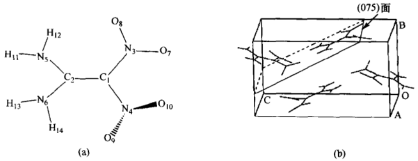


图 7.12　Fox-7 的分子结构和晶胞结构

(a)分子结构和原子编号;(b)晶胞结构和分子平面

7.3.2　气相分子和晶体分子的总能量和晶格能

表 7.13 给出 Fox-7 气相单分子和晶体分子的总能量、二聚体分子结合能和晶体晶格能。由表 7.13 可见,计算所得晶格能为 -122.30 kJ·mol^{-1},经 BSSE 校正后为 -105.81 kJ·mol^{-1},与文献值 -26 kcal·mol^{-1}相符[57]。但这里属高水平严格的周期性 DFT 计算,所得晶格能为较精确的理论值。取晶体结构中同层面上的二聚体分子作单点计算,在 B3LYP/6-31G** 水平下求得二聚体的 BSSE 校正结合能为 -50.86 kJ·mol^{-1},该值远小于晶格能值,这主要由于晶体中分子间相互作用的协同效应所致,另一方面则缘于层与层之间的色散和偶极作用。为了考察电子相关能的数值,在 MP2/6-31G** 水平下,求得该二聚体的结合能为 -63.63 kJ·mol^{-1},经 BSSE 校正后为 -52.71 kJ·mol^{-1},其中相关相互作用能对结合能的贡献仅为 2.8%,可见电子相关能的贡献对这类分子晶体的相对能量(如晶格能和结合能)影响较小。

表 7.13　Fox-7 气相单分子和晶体分子的总能量、二聚体分子结合能(ΔE_{dimer})和晶体晶格能(ΔE)(kJ·mol^{-1})

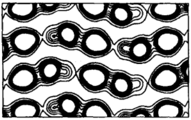
$E_{Molecule}$	E_{bulk}	ΔE_{dimer}	$\Delta E_{dimer,C}$	ΔE	ΔE_C
−1569793.64	−1569915.94	−59.23	−50.86	−122.30	−105.81

7.3.3 电荷分布和 Mulliken 集居数

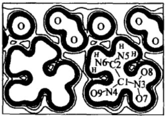
晶体和气相分子在 B3LYP/6-31G** 水平下的 Mulliken 电荷分布列于表 7.14。由该表可知，晶体和气相分子的电荷分布状况相近，即碳、硝基氮和氢原子带正电荷，而氧和氨基氮原子带负电荷。电荷的分布方式决定了在晶体中 Fox-7 以"头-尾"方式相连，同时在 *b* 轴方向上一分子的氨基分别与其上下层上的另外两个分子的硝基相重叠，从而形成最稳定的堆积。电荷密度在(101)面和(075)面[见图 7.12(b)]上的投影分别如图 7.13(a)和图 7.13(b)所示，其中等密度线的电荷密度差值为 0.01。由图 7.13(a)可见，分子呈现波浪形层状结构，同层分子之间存在较强的分子内和分子间氢键，而层与层之间仅有静电和色散力作用。由图 7.13(b)可见，在(075)面上的投影呈连续分布状态，电子云高度离域。O_7 与 O_{10} 相距较近而产生负电荷排斥，使后者偏离分子平面，故在图 7.13(b)中 O_{10} 的投影基本上没有显示出来。从图中还可看出在(075)面上同时存在强度大致相当的分子间和分子内氢键。表 7.15 列出了原子间距和 Mulliken 集居分析，相对于孤立分子而言，晶体中 Mulliken 集居呈现出平均化倾向，即弱键的集居数增大而强键的集居数减小。例如，C1—N4 键在晶体中的集居数为 0.179，大于分子中相应值 0.168；相反，N—O键在晶体中的集居数约为0.31，小于分子中的相应值0.36。

表 7.14　Fox-7 分子和晶体的 B3LYP/6-31G** 计算原子电荷分布

原子编号	分子	晶体
C_1	0.348	0.352
C_2	0.383	0.388
N_3, N_4	0.340～0.364	0.357～0.377
O	−0.345～−0.450	−0.405～−0.445
N_5, N_6	−0.413～−0.444	−0.441～−0.445
H	0.241～0.269	0.262～0.284



(a)



(b)

图 7.13　电荷密度在不同晶面上的投影

(a)(101)面；(b)(075)面

集居数的这种强烈变化趋势从另一角度表明分子间存在较强的相互作用。此外，C—NO_2 键的集居数远小于其他键，并以 C1—N4 集居数最小，提示该键为起爆引发键。从表中还可看出，在波浪形分子层面上分子间 O…H 键的集居数为0.020～0.035之间，表明分子间存在氢键，而不同层之间距离较大相互作用较弱。这可解释 Fox-7 晶体受热膨胀时的各向异性和无熔点等实验事实。

表 7.15 Fox-7 分子和晶体中的原子间距和 Mulliken 集居数(P_{AB})

键	r/nm	分子 P_{AB}	晶体 P_{AB}
C1—C2	0.146	0.369	0.309
C1—N3	0.140	0.199	0.200
C1—N4	0.143	0.168	0.179
C2—N5	0.132	0.457	0.436
C2—N6	0.133	0.461	0.467
N—H	0.084～0.087	0.360～0.349	0.355～0.343
N—O	0.124～0.125	0.359～0.354	0.301～0.311
O7…H11	0.222		0.029
O10…H13	0.222		0.020
O9…H14	0.203	0.047	0.027
O8…H12	0.196	0.058	0.035

注：氢原子属于另一个子分子。

7.3.4 能带和态密度

晶体的前线能带较为平坦，表明 N 孤电子、O 孤电子及分子轨道能态受分子晶体场的影响较小。最高导带能量为 −0.224 a.u.，最低空带能量为 −0.077 a.u. 从带隙约为 4.0 eV 推知 Fox-7晶体的导电性处于半导体和绝缘体之间，这与其实际情况相符合。Fox-7 的态密度(DOS)如图 7.14 所示。由图 7.14 可见，HOMO 主要由 C_1 和硝基氧原子的原子轨道组成，此外氨基氮原子也略有贡献；LUMO 则完全由硝基上的氧原子和氮原子的原子轨道组成。前线轨道主要由硝基及其相连的 C1 原子的原子轨道所组成，表明 Fox-7 分子的化学反应活性部位为 C—NO_2，与由集居数分析所得 C_1—N_4 为起爆引发键的结论相一致；前线轨道组成分析也表明了 C—NO_2 的强共轭作用[58]。由于强共轭作用的存在，相对于其他常用炸药，Fox-7 的 C—NO_2 键较稳

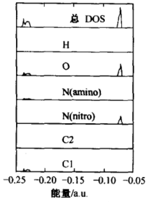


图 7.14 Fox-7 的态密度(DOS)

定，故表现为钝感。

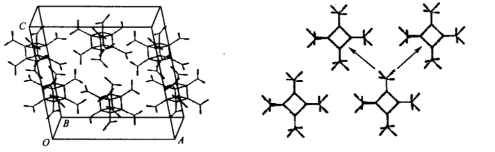
7.4　八硝基立方烷晶体中的分子间相互作用

为寻求高能量密度材料(HEDM)，有机化学家设法在立方烷骨架上引进尽可能多的硝基，即进行多硝基立方烷的合成。多硝基立方烷具有高生成热、高密度和较高稳定性，属于应用前景良好的 HEDM 而备受关注。八硝基立方烷(octanitrocubane, ONC)含有最多硝基同时保持了高张力立方笼状环，为所有立方烷中最重要的分子。自从 P. E. Eaton 和 M. X. Zhang 首次合成 ONC 以来[59]，有关 ONC 的研究十分活跃。迄今为止，已有一系列 ONC 的研究报道。

Hrovat 研究了 ONC 中硝基的相互作用[60]。Kortus 等用 NRLMOL 程序和密度泛函 PBE 方法计算其电子结构和振动光谱[61]。Benson 用基团加和规则估算 ONC 的生成热，而其精确的生成热则由校正的 PM3 MO 方法求得[62]。此外，Owens 用半经验 MO 法研究其分解机理[63]。我们通过多种水平的理论计算，研究 ONC 的 IR 谱、热力学性质、热解机理和爆轰性能[64]。炸药分子结构对其爆炸性具有决定性影响，它的聚集状态如晶体结构也影响其物理、化学和爆炸性质。从气相分子计算已正确预言它的一些性质，但对固体状态与其多种性质的关系了解甚少。本节首先在 DFT-B3LYP 水平下对其晶体作严格周期性计算，然后通过分析能带结构、态密度和电荷分布讨论其化学性质和起爆机理，还首次求得 ONC 的理论晶格能和晶体的弹性系数。

7.4.1　计算方法

晶体结构参数取自 X 射线衍射数据[65]。ONC 晶胞参数 a、b、c 分别为 1.2785、0.8840、1.3924 nm，$\beta = 98.03°$。空间群为 $C2/c$ (图 7.15(a))。每个晶胞中含 4 个分子。计算采用密度泛函理论 DFT-B3LYP 方法。对于周期性计算，



(a)　　(b)（箭头表示 O 原子位于邻近 ONC 分子的对称面上）

图 7.15　ONC 的晶体结构(a)及其一个分子层在[001]面上投影 (b)

需选用合适的基组;因晶体轨道能量与轨道函数矢量有关,故也需选用足够多的 k 点。本计算中选取 476 个倒易空间 k 点,选取分裂价基 6-21G* 基组。对分子晶体的计算实践表明,当采用 6-21G 或更大的基组时晶体的能量基本保持恒定[1]。Monkhorst 收缩因子[30]选取 12。周期性计算和非周期性计算的能量收敛阈值均为 10^{-7}a.u.,在作 BSSE 校正时邻近原子取至 0.31 nm 之内。其余参见 7.1.1 节。

7.4.2 能带结构和态密度

能带结构如图 7.16 所示。前沿能带较为平坦,最大带宽在能带 −0.034 a.u. 处,约为 0.004 a.u. (0.11eV),预示晶体中的分子轨道受晶体场的影响较小。最高占有晶体轨道(HOCO)与最低未占晶体轨道(LUCO)的能差(带隙)为 0.19 a.u. (5.17 eV),预示其导电性介于半导体与绝缘体之间。HOCO 和 LUCO 能级高度简并,表明电荷分布的改变将导致一定的 Jahn-Teller 型变。电子的能态分布可由态密度(density of state, DOS)表示,图 7.17 为 DOS 及其在各原子上的投影。与非笼状硝基分子晶体的 DOS[11,13,14]显著不同的是,较窄的价带上沿(HOMO)和空带下沿(LUMO)均主要由碳原子组成,硝基氧和硝基氮原子的贡献很小。DOS 及其在各原子上的投影表明碳骨架是 ONC 化学反应活性部位,即 C—C 易于断裂,这与 ONC 裂解机理的理论计算所得的结果相一致[64]。

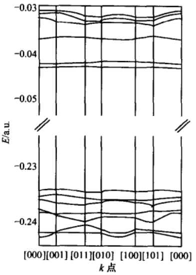


图 7.16 ONC 的 B3LYP/6-21G* 能带结构

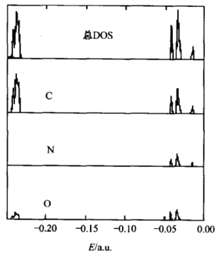


图 7.17 ONC 的态密度(DOS)及其投影

7.4.3　电荷分布和重叠集居

表 7.16 列出 Mulliken 电荷分布以及晶体沿 a,b,c 各方向压缩时电荷的重新分布情况。ONC 分子的周边均为带负电荷的氧原子，为了减小分子间的电子排斥力，晶体中硝基取尽量远离的堆积方式。由图 7.15b 可见，硝基氧原子位于其邻近分子的对称面上。ONC 分子的周边氧原子具较大负电荷，导致其晶体密度远小于理论预测值[59]。因炸药的密度对其爆轰性能如爆压和爆速等影响很大，为提高其爆轰性能可针对不同性质的分子借助不同的方法提高其密度。基于 ONC 分子的界面上带较多负电荷，我们建议采用两种方法增加高能材料的密度，其一是在 ONC 晶体中掺入界面上带较多正电荷的分子如八氨基立方烷(octaminocubane)或其他电子受体，另一种方法是交替地用氨基取代硝基，即合成 1,3,5,7-四硝基-2,4,6,8-四氨基立方烷。

表 7.16　ONC 晶体和分子的 B3LYP/6-21G* 原子电荷

原子编号	分子	晶体	不同晶轴型变		
			$a'=1.215$	$b'=0.8398$	$c'=1.323$
C_1	0.318～0.329	0.324～0.335	0.330～0.364	0.321～0.374	0.337～0.353
N_4	0.558～0.577	0.557～0.570	0.567～0.597	0.555～0.600	0.575～0.592
O_5	−0.444～−0.449	−0.441～−0.456	−0.454～−0.474	−0.450～−0.471	−0.444～−0.472
$C_{Avg.}$	0.325	0.329	0.347	0.347	0.344
$N_{Avg.}$	0.567	0.563	0.580	0.577	0.583
$O_{Avg.}$	−0.446	−0.446	−0.464	−0.462	−0.463

表 7.16 列出 ONC 晶体和分子中各类原子的 Mulliken 电荷。考察该表可见，与孤立分子相比，晶体中碳原子带较多正电荷而氮原子带较少正电荷。另一方面，硝基氧原子上电荷分布比孤立分子更不均衡，即有些氧原子的负电荷增加而另一些氧原子的电荷减小，这种电荷的不均衡性增加了分子的偶极矩，对晶体有一定增稳作用。考察电荷分布和晶体沿晶轴方向受压时的电荷变化发现：当晶胞参数 a，b 和 c 分别减小 5% 时，氧原子上平均负电荷增加 0.016～0.018 e，碳原子和氮原子上平均正电荷增加 0.014～0.020 e，显示了电子由碳原子和氮原子向氧原子转移的倾向。电荷转移的结果削弱了 C—C 键上成键电子，降低了立方烷骨架的稳定性，亦即晶体沿晶轴方向受压时将引发 C—C 键的断裂。表 7.17 列出 ONC 晶体和分子的键集居数。由该表可知，C—C 键的集居数为很大的负值。这表明 Mulliken 集居分析对立方烷这类结构特殊的分子给出了不合理的数值。尽管如此，集居数的相对大小仍然表明，C—C 键为 ONC 晶体和分子中最弱的键，这与我们揭示的 ONC 热解机理(以 C—C 键为引发键)相一致[64]。

表 7.17 ONC 晶体和分子的 B3LYP/6-21G* 键长和重叠集居(P_{AB})

键	键长/nm	P_{AB}(分子)	P_{AB}(晶体)
C—C	0.1557～0.1566	-0.133～-0.159	-0.132～-0.164
C—N	0.1475～0.1482	0.160～0.163	0.159～0.160
N—O	0.1196～0.1211	0.349～0.365	0.343～0.358

图 7.18 为 ONC 晶体电荷密度在含 4 个相互平行 C—C 键中点(C 点)所构成的平面上的投影(该平面同时与这 4 个 C—C 键垂直)。图 7.19 为晶体中分子相互作用所引起的电荷密度变化在上述平面上的投影,亦即晶体的电荷密度与孤立分子的电荷密度之差的投影图。由图 7.18 可见,在 ONC 晶体中,各分子的电荷密度是相互独立的,无任何重叠。表明 ONC 晶体中分子间相互作用较弱。从该图还可见,在 ONC 分子中心存在一个电荷密度较大的区域,该电子密度区域可在一定程度上增加 ONC 的稳定性。图 7.19 的显著特征是每个分子的边缘电荷密度减小,而 C—C 键中点的电荷密度增加,表明孤立分子在形成晶体时电子向 C—C 键转移。每个分子中有 1 个硝基氧原子的电子电荷增加,表明晶体中电荷分布的均匀性比孤立分子小,而这种电荷的不均衡分布增加了分子的极性。总之,孤立分子在形成晶体时,电子向 C—C 键转移和硝基氧原子的不均衡分布,该二因素均有利于增加 ONC 晶体的稳定性。必须指出,图 7.19 中的电荷差值非常小,其等密度线的间隔为 0.0002 e·Bohr^{-3}(仅为图 7.18 等密度线间隔的 1/50),因此,在形成

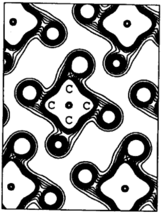


图 7.18 ONC 晶体电荷密度在含 4 个平行 C—C 键含 4 个所构成的平面上的投影(等密度线间隔为 0.01 e·Bohr^{-3})

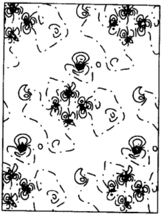


图 7.19 ONC 晶体与孤立分子的电荷密度差在平行 C—C 键所构成的平面上的投影(实线为正值,虚线为负值,等密度线间隔为 0.0002 e·Bohr^{-3})

ONC 晶体时分子的电荷密度变化很小。

7.4.4 晶格能和弹性系数

由表 7.18 知，在 B3LYP/6-21G* 水平下计算所得 ONC 晶格能为 − 40.55 kJ·mol^{-1}，此值远小于通常分子晶体的晶格能[13,14]。这表明，由于 ONC 分子的四周被带较大负电荷的氧原子所包围，加之分子极性很小(0.0547 Debye)，故导致晶体中 ONC 分子相互作用弱，结合松散。由此可见，ONC 晶体的高密度缘于其紧凑的立方烷结构，而并非其分子的紧密堆积方式。在不同基组下所得晶格能差别较大，这主要由不同基组下 BSSE 差别较大所引起。另一方面，考虑到 CP 法通常过度校正 BSSE，计算晶格能时我们采用了 Kim 所提出的 50% BSSE 校正法[66]。此外，采用 6-21G 和 6-21G* 基组时，经 BSSE 校正所得晶格能十分一致，这也表明，当选取 6-21G 以上基组时，计算所得分子晶格能比较恒定[1]。

表 7.18　ONC 晶体和分子的能量以及晶格能 ΔE(kJ·mol^{-1})

计算水平	E_{Bulk}	E_{Molecule}	ΔE	ΔE_C①
B3LYP/6-21G	−5097577.29	−5097523.88	−53.41	−40.10
B3LYP/6-21G*	−5100190.55	−5100145.03	−45.52	−40.55

① 50% BSSE 校正。

为了求得理论弹性系数，必须计算晶胞在一系列型变时的能量变化。弹性系数定义为晶体的能量对 Lagrangian 张量 ε_i 的二阶导数，其关系式为[67]

$$C_{ij} = \frac{1}{V}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}\right]_0$$

式中：V 为原胞的体积。对单斜晶体，计算 C_{11} 时需选用的型变矩阵 ε 有如下形式：

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

通过计算 8 个不同 χ 值时晶体的能量 $E(\chi)$，作 4 阶多项式回归，得到理论弹性系数 C_{11} 为 159.92 GPa。同理计算所得 C_{22} 和 C_{33} 分别为 162.73 GPa 和 177.95 GPa。因 ONC 属爆炸物质，故计算所得弹性系数对其实验研究极具参考价值。

7.5 季戊四醇四硝酸酯晶体中的分子间相互作用

季戊四醇四硝酸酯(PETN)作为起爆剂和猛炸药为军民广泛使用。引起人们特别关注的是,PETN 晶体的撞击感度表现出各向异性。在楔形(wedge)实验中,(100)方向(图 7.20)的压力高达 19.4 GPa 仍无起爆迹象,相反,(110)方向的压力只有 4 GPa 即开始起爆[68]。Dick 等曾提出空间位阻模型解释其各向异性[68,69]。Gruzdkov 等用分子构象模型解释其机理[70]。虽然这两种模型能正确预测 PETN 晶体感度的各向异性,但均未能从电子微观层次解释起爆本质。本节报道在 DFT-B3LYP 水平上对 PETN 晶体进行严格周期性计算的结果,从能带结构、态密度、重叠集居数和晶体中分子间相互作用等方面,探讨其化学和爆炸本质,阐明了 PETN 撞击感度的各向异性。此外,还首次从理论上求得 PETN 的晶格能,与实验结果良好相符。

7.5.1 计算方法和模型

当 PETN 受到不同方向撞击时,因激活不同的滑移方式,故其表现出弹塑形变的各向异性。对于某一给定的撞击方向存在几种滑移方式。为简单起见,本文只考虑沿(110)和(100)方向具有最大拆解剪应力的滑移面(如图 7.20 所示),它们被认为是在各自条件下被激活的滑移面[71,72]。从图 7.20 可知,(110)方向的撞击将使分子间 O…H 相互作用的间距更近。通过理论计算,可相应地求得晶体中相邻二聚体分子因受该方向撞击而相互靠近时其电子结构的变化。

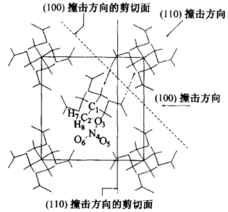


图 7.20　PETN[$C(CH_2—O—NO_2)_4$]晶胞在(001)面上的投影及其原子编号。实(虚)线箭头表示 O…H 间距和为 0.2358 nm(0.2851 nm),箭头指向 H 原子。右上角的箭头线表示(110)撞击方向

晶体结构参数取自 X 射线衍射数据[73]。PETN 晶胞参数 a、b、c 分别为 0.938, 0.938 和 0.671 nm,空间群 $P42_{1c}$。晶胞在(001)面上的投影如图 7.20 所示。由图 7.20 知,在晶胞中相邻的两个分子之间存在 2 个 O…H 相互作用。计算采用 DFT-B3LYP 方法。选取 6-21G 基组,选取 550 个倒易空间 k 点。因体系的电荷和重叠集居等性质具有较强的基组依赖性,故在计算这些性质时,选用 6-31G** 基组以得到相对稳定值。Monkhorst 收缩因子[30]选取 12。周期性计算和非周期性计算的能量收敛阈值均为 10^{-7} a.u.,其余参见 7.1.1 节。

7.5.2 晶格能

由表 7.19 可见,晶格能计算值比实验值大 0.627 eV,经 BSSE 校正[31,66]后比实验值小 0.262 eV。考虑到补偿法(CP)通常过高地估算 BSSE 值,所以晶格能计算值与实验值的差别应小于 0.26 eV,该误差主要由基组叠加或实验误差所引起。

表 7.19　B3LYP/6-21G 水平下孤立分子和晶体的能量和晶格能 ΔE(eV)①

E_{Bulk}	$E_{Molecule}$	ΔE	ΔE_C	ΔE_{exptl}
−35756.222	−35754.333	−1.889	−1.000	−1.262

① 实验值取自文献[74]。

7.5.3 能带结构和态密度

能带结构如图 7.21 所示。前沿能带较为平坦,最大带宽在能带 −1.30 eV 处,约为0.05eV,预示晶体中的分子轨道受晶体场影响较小。电子的能态分布可

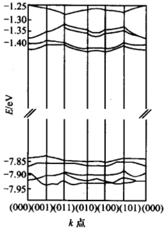


图 7.21　PETN 的能带结构

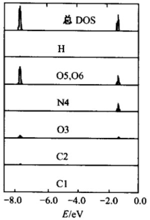


图 7.22　态密度(DOS)及其投影

由态密度(DOS)表示,图 7.22 为 DOS 及其在各原子上的投影。正如所预期的,较窄的价带上沿(HOMO)主要由硝基氧原子组成,酯氧原子也略有贡献。而空带下沿(LUMO)由硝基氧和硝基氮原子所组成,表明硝基倾向于接受电子。这有助于 PETN 分解时生成硝酸根负离子。

7.5.4 原子电荷和重叠集居

如前所述,(110)方向的撞击使晶体中相邻分子间的 O…H 间距减小,结果使硝基氧原子与相邻分子中氢原子相互作用加强。为简化起见,假定在撞击的瞬间分子间距的变化远大于分子几何构型的变化,即分子几何构型看作不变,通过分别计算分子间 O…H 间距为晶体几何构型时(0.2358nm)和因撞击导致分子间距减小时(0.1858nm)的二聚体分子,得到 Mulliken 电荷(表 7.20)和重叠集居(表 7.21)。由表 7.20 知,硝基氧原子 O_5 和 O_6 带较多负电荷,由于硝酸酯基的吸电子性质,使与硝基氧邻近的氢原子带较多正电荷。从分子到晶体,因晶体中分子间相互作用故硝基氧上电荷差别增加。在二聚体中,硝基氧原子的电荷不均衡更为明显,这与计算二聚体和晶体分别用 Gaussian98 和 Crystal98 程序有关。对于二聚体,当分子间 H…O 间距为 0.2358nm 和 0.1858 nm 时,O_6 上的电荷分别为 −0.383 和 −0.392 e。同时随分子间距减小,硝基氧原子上的电荷更加不均衡,预示分子间存在较强相互作用。在后一种情况下,O—C 键上的氧原子带较多负电荷(−0.416 e),同时仲碳原子带较多正电荷(0.096 e),即 O—C 键极性增加。众所周知,在高压下 O—C 键的异裂是硝酸酯分解的起始步骤[3]。因此,分子间相互作用所引起的 O—C 键极性增加将促进 O—C 键的异裂(图 7.23)。一旦 O—C 键裂解形成碳正离子,碳正离子的极化作用与(110)方向的撞击作用将同时促进晶体中的分子间相互作用,并且这种相互作用沿(110)方向传播。与此相反,(100)方向的撞击对分子间 O…H 间距几乎不产生影响,因而对 O—C 键的异裂无促进作用。

从表 7.21 知,除 O_3—N_4 键外,晶体中所有共价键的重叠集居比相应分子中的集居数小,预示晶体中存在分子间相互作用。晶体中相邻的 PETN 分子之间沿(110)方向存在 1 个较短的和 1 个较长的 O…H 间距。从 O…H 键的集居值 0.015 可知,硝基氧原子与其邻近的另一个分子上的氢原子之间存在较弱的分子间相互作用。O—C 键的集居数小于或很小于所有其他键的集居数。特别指出的是,当分子间 O…H 间距为 0.1858 nm 时,该 O—C 键集居数减小至 0.07。由 Bader 的分子中的原子理论(atoms in molecules, AIM)[75],求得 O—C 键鞍点偏离键中点 0.022 nm。这些事实进一步表明,分子间 O…H 间距减小导致 O—C 键极化加强,更易于异裂。并可推断,该异裂反应将沿(110)冲击波方向传播,同时该过程也将被(110)撞击进一步增强。

表 7.20　PETN 分子和晶体的 B3LYP/6-31G NBO 电荷分布**

原子编号	分子	晶体	二聚体①	原子编号	分子	晶体	二聚体①
C_1	-0.157	-0.167	-0.163 (-0.163)	O_5	-0.335	-0.363	-0.332 (-0.322)
C_2	0.084	0.060	0.082 (0.096)	O_6	-0.357	-0.349	-0.383 (-0.392)
O_3	-0.420	-0.416	-0.414 (-0.416)	H_7	0.155	0.156	0.151 (0.142)
N_4	0.751	0.771	0.771 (0.775)	H_8	0.161	0.184	0.171 (0.173)

① 自然键轨道(NBO)电荷由 Gaussian 98 程序得到，括号中的数值为原子间距 0.1858 nm 时的电荷数。

表 7.21　原子间距和重叠集居(P_{AB})

键	间距 /nm	P_{AB} (分子)	P_{AB} (二聚体)②	P_{AB} (晶体)
$C_1—C_2$	0.154	0.292	0.298 (0.308)	0.284
$C_2—O_3$	0.146	0.159	0.127 (0.070)	0.141
$C_2—H_7$	0.111	0.386	0.382 (0.406)	0.375
$C_2—H_8$	0.111	0.381	0.380 (0.398)	0.374
$O_3—N_4$	0.140	0.179	0.153 (0.169)	0.185
$N_4—O_5$	0.120	0.429	0.365 (0.333)	0.385
$N_4—O_6$	0.123	0.374	0.291 (0.265)	0.351
$O_6\cdots H_{8b}$①	0.236		0.016 (0.018)	0.015
$O_5\cdots O_{6b}$	0.336		0.002 (0.003)	0.000

① H_b 属晶体中邻近的分子。

② 二聚体的结构取自晶体，括号中数值为两个子分子体系间距沿(110)方向靠近约 0.5 nm 时的集居数。

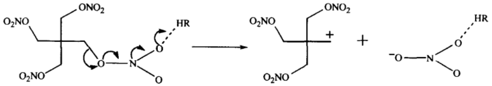


图 7.23　H…O 之间相互作用促进硝酸酯的异裂

参 考 文 献

[1] Dovesi R, Causa M, Orlando R, Roetti C, Saunders V R. Ab initio approximation to molecular crystals—a periodic Hartree-Fock study of crystalline Urea. J. Chem. Phys, 1990, 92: 7402～7411

[2] Gatti C, Saunders V R, Roetti C. Crystal-field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals—The case of urea. J. Chem. Phys., 1994, 101: 10686～10696

[3] Platts J A, Howard S T. Periodic Hartree-Fock calculation on crystalline HCN. J. Chem. Phys., 1996, 105: 4668～4674

[4] Ojamäe L, Hermansson K, Dovesi R, Roetti C. Saunders V R. Mechanical and molecular properties of ice-Ⅷ from crystal-orbital ab initio calculations. J. Chem. Phys., 1994, 100: 2128～2138

[5] Volkov A, Gatti C, Abramov Y, Coppens P. Evaluation of net atomic charges and atomic and molecular electrostatic moments through topological analysis of experimental charge density. Acta Cryst. A, 2000, 56: 252～258

[6] Volkov A, Abramov Y, Coppens P, Gatti C. On the origin of topological differences between experimental and theoretical crystal charge densities. Acta Cryst. A, 2000, 56: 322～339

[7] Xiao H M, Fan J F, Li Y F. Theoretical studies on the relationship between the structure and property of cellulose Nitrocellulose-Nitration activity and mechanism. Chem. J. Chinese Univ., 1990, 6: 155～159

[8] Xiao H M, Fan J F, Li Y F. Theoretical studies on structure-property relation of cellulose and nitrocellulose. Chinese J. Chem., 1990, 5: 390～395

[9] 肖鹤鸣，李永富，周扣红，樊建芬. 纤维素三硝酸酯的能带和电子结构. 兵工学报, 1991, 11: 27～33

[10] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论. 北京：国防工业出版社, 1993

[11] 姬广富，肖鹤鸣，董海山. β-HMX 晶体结构及其性质的高水平计算研究. 化学学报, 2002, 60: 194～199

[12] 姬广富，肖鹤鸣，董海山. TATB 固体与表面吸附水的相互作用研究. 化学学报, 2002, 60: 1209～1214

[13] 姬广富，肖鹤鸣，居学海，董海山. TATB 晶体结构的周期性密度泛函理论研究. 化学学报, 2003, 61: in press

[14] 居学海，肖鹤鸣. 季戊四醇四硝酸酯晶体能带结构和起爆机理的 DFT 研究. 高等学校化学学报, in press

[15] Ju X H, Xiao H M, Xia Q Y. A DFT investigation of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene dimers and crystal. J. Chem. Phys., in press

[16] Ju X H, Xiao H M, Xia Q Y. A periodic DFT approach to octanitrocubane crystal. Chem. Phys. Lett., in press

[17] Cady H H, Smith L C. Studies on the Polymorphs of HMX. Report No. LAMS-2652, Los Alamos Scientific Laboratory, 1961

[18] Cady H H, Larson A C, Cromer D T. The crystal structure of α-HMX and refinement of the structure of β-HMX. Acta Cryst., 1963, 16: 617～623

[19] Choi C S, Boutin H P. A study of the crystal structure of β-cyclotetramethene tetranitramine by neutron diffraction. Acta Cryst., B, 1970, 26: 1235～1240

[20] Urbanski T. Chemistry and Technology of Explosives, Vol. I. New York: Pergamon, 1964

[21] Thomas D S. Monte carlo calculations of the hydrostatic compression of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine and octahydro-1, 3, 5, 7, tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine. J. Appl. Phys., 1998, 83: 4142～4145

[22] Holmann V, Brand R L, Rabie D J. Theoretical and Experimental Study of the Vibrational Spectra of the α, βand δ Phases of Octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX). J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 10594～10604

[23] Bedrov D, Grant D S, Thomas D S. Thermal conductivity of liquid octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) from molecular dynamics simulation. Chem. Phys. Lett., 2000, 324: 64～68

[24] Bedrov D, Grant D S, Thomas D S. Temperature dependent shear viscosity coefficient of HMX. A molecular dynamics simulation study. J. Chem. Phys., 2000, 112: 7203～7208

[25] James P L, Thomas D S, Richard B E, Gregory A V. Electronic structure calculation of the structures and energies of the three pure polymorphic forms of crystalline HMX. J. Phys. Chem., B, 2000, 104: 1009～1013

[26] Saunders V R, Dovesi R, Roetti C, Causà M, Harrison N M, Orlando R, Zicovich-Wilson C M. CRYSTAL98, University of Torino, Torino, Italy, 1998

[27] Frisch J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian98, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittiburgh PA, 1998

[28] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys., 1993, 98: 5648～5652

[29] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B, 1988, 37: 785～789

[30] Monkhorst H J, Pack J D. On Special Points for Brillouin Zone Integrations. Phys. Rev. B, 1976, 13: 5188～5192

[31] Boys S F, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies, some procedures with reduced errors. Mol. Phys., 1970, 19: 553～559

[32] 张杏芬. 国外火炸药原材料性能手册. 北京：兵器工业出版社，1991，p25

[33] Cady H H, Larson A C. The crystal structure of 1, 3, 5-triamino-2, 4, 6-trinitro-benzene. Acta Cryst, 1965, 18: 485～496

[34] Rogers R N. Thermochemistry of explosives. Thermochimica Acta, 1975, 11: 131～139

[35] Kunz A B. Ab initio investigation of the structure and electronic properties of the energetic solid. Phys. Review B, 1996, 53: 9733～9738

[36] 肖鹤鸣，王遵尧，姚剑敏. 芳香族硝基炸药感度和安定性的量子化学研究-Ⅰ. 苯胺类硝基衍生物. 化学学报，1985，43：14～18

[37] Xiao H M, Fan J F, Gu Z M, Dong H S. Theoretical study on pyrolysis and sensitivity of energetic compounds (3) Nitro derivatives of aminobenzenes. Chem. Phys., 1998, 226, 15～24

[38] Hallman J S. UCID-17087, 1976

[39] Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, et al. AM1: a new general purpose quantum mechanical model. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 3902～3909

[40] Hozba P, Zahradník R. Intermolecular interaction between medium-sized system: Non-empirical and empirical calculation of interaction energies. Chem. Rev. 1988, 88: 871～897

[41] 张杏芬. 国外火炸药原材料性能手册. 北京：兵器工业出版社，1991，p25

[42] Causà M, Ales Z. Crgraph98 V 2.0. University of Torino, Torino, Italy, 2000

[43] Kolb J R, Rizzo H F. Growth of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) Ⅰ. Anisotropic thermal expansion. Propellants and Explosives, 1979, 4: 10～16

[44] Dovesi R, Orlando R, Roetti C, Pisani C, Saunders V R. The periodic Hartree-Fock method and implementation in the Crystal Code. Phys. Stat. Sol. B, 2000, 217: 63～88

[45] 宋华杰，董海山，郝莹. TATB、HMX与氟聚合物的表面能研究. 含能材料，2000，8：106～107

[46] Wu S H. Polymer Interface and Adhension. New York: Marcel Dekker INC., 1982

[47] Li J S, Xiao H M, Dong H S. Theoretical study on intermolecular interaction of epoxyethane dimer. Int.

J. Quantum Chem., 2000, 78: 94～98

[48] Li J S, Xiao H M, Dong H S. A study on the intermolecular interaction of energetic system—mixtures containing-CNO_2 and-NH_2 groups. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2000, 25: 26～30

[49] Li J S, Xiao H M, Dong H S. A theoretical study on the intermolecular interaction of energetic system nitromethane dimer. Chin. J. Chem., 2000, 18: 815～819

[50] 李金山，肖鹤鸣. 叠氮化氢二聚体的分子间相互作用. 物理化学学报, 2000, 16: 36～39

[51] Xiao H M, Li J S, Dong H S. A quantum-chemical study of PBX: intermolecular interactions of TATB with CH_2F_2 and with linear fluorine-containing polymers. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 644～649

[52] 李金山，肖鹤鸣，董海山. TATB与二氟甲烷以及与聚偏二氟乙烯的分子间相互作用. 化学学报, 2001, 59: 653～658

[53] Eatough D J, Christensen J J, Collins S G. UCRL-15165, 1979

[54] Mulliken R S, Ermler W C. Diatomic molecules: results of ab initio calculations. New York: Academic, 1977, pp. 33～38

[55] Gindulyte A, Massa L, Huang L, Karle J. Proposed mechanism of 1, 1-diamino-dinitroethylene decomposition: a density functional theory study. J Phys. Chem. A, 1999, 103: 11045～11051

[56] Bemm U, Ostmark H. 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethylene: a Novel Energetic Material with Infinite Layers in Two Dimensions. Acta Cryst. C, 1998, 54: 1997～1999

[57] Politzer P, Concha M C, Grice M E, Murray J S, Lane P, Habibollazadeh D. Computational investigation of the structures and relative stabilities of amino/nitro derivatives of ethylene. J. Mol. Struct. (Theochem), 1998, 452: 75～83

[58] 姬广富，肖鹤鸣，董海山，贡雪东，李金山，王遵尧. 二氨基二硝基乙烯结构和性质的理论研究. 化学学报, 2001, 59: 39～47

[59] Zhang M X, Eaton P E. Gilardi R. Hepta- and Octanitrocubanes. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 401～404

[60] Hrovat D A, Borden W T, Eaton P E, Kahr B. A computational study of the interactions among the nitro groups in octanitrocubane. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123: 1289～1293

[61] Kortus J, Pederson M R, Richardson S L. Density functional-based prediction of the electronic, structural and vibrational properties of the energetic molecule: octanitrocubane. Chem. Phys. Lett., 2000, 322: 224～230

[62] Zhang J, Xiao H M, Gong X D. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using the density functional theory B3LYP methods and semiempirical MO methods. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 583～588

[63] Owen F J. Molecular orbital calculation of decomposition pathways of nitrocubanes and nitroazacubanes. J. Mol. Struct. (Theochem), 1999, 460: 137～140

[64] Zhang J, Xiao H M. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties and pyrolysis mechanism of octanitrocubane. J. Chem. Phys., 2002, 116: 10674～10683

[65] The Cambridge Crystallographic Data Center. CCDC-127763

[66] Kim K S, Tarakeshwar P, Lee J Y. Molecular clusters of π-systems: theoretical studies of structure, spectra, and origin of interaction energies. Chem. Rev., 2000, 100: 4145～4186

[67] Catti M, Dovesi R, Pavese A, Saunders V R. Elastic constants and electronic structure of fluorite (CaF_2):

an ab initio Hartree-Fock study. J. Phys. Condens. Matter., 1991, 3: 4151～4164

[68] Dick J J. Shock initiation of detonation in γ-irradiated pentaerythritol tetranitrate. J. Appl. Phys., 1982, 53: 6161～6167

[69] Luebcke P E, Dickson P M, Field J E. Deflagration-to-detonation transition in granular pentaerythritol tetranitrate. J. Appl. Phys., 1996, 79: 3499～3503

[70] Gruzdkov Y A, Gupta Y M. Shock wave initiation of pentaerythritol tetranitrate single crystals: mechanism of anisotropic sensitivity. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 11169～11176

[71] Dick J J. Effect of crystal orientation on shock initiation sensitivity of pentaerythritol tetranitrate explosive. Appl. Phys. Lett., 1984, 44: 859～861

[72] Dick J J, Mulford R N, Spencer W J, et al. Shock response of pentaerythritol tetranitrate single crystals. J. Appl. Phys., 1991, 70: 3572～3587

[73] Cady H H, Larson A C. Pentaerythritol tetranitrate Ⅱ: its crystal structure and transformation to PETN Ⅰ, an algorithm for refinement of crystal structures with poor data. Acta Cryst. B, 1975, 31: 1864～1869

[74] Gibbs T R, Popolato A. LASL explosive property data. California: University of California Press, 1980, p 134

[75] Bader R F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990

第八章　PBX 配方设计的分子水平研究

自 1947 年第一种高聚物黏结炸药配方(PBX-9205)问世以来,由于 PBX 具有安全性能好、机械强度大和易于加工成型等显著优点,故在现代军事和深井探矿等领域获得广泛应用[1~5]。PBX 研制的关键在于选择与基炸药黏结强度大的高分子材料,通常经大量预选配方的力学和界面等性能的实测而加以筛选[5~9]。早期用酸碱、扩散和界面理论等解释 PBX 中炸药与高聚物间的相互作用[7,10,11]。近年来,有以先进技术实测 PBX 表面、界面和力学性能的报道[12]。此外,人们基于量子化学和计算化学模拟计算,已从混合(超分子)体系结构和分子间相互作用的高度亦即从本质上对 PBX 予以阐明[13~18]。我们对 PBX 配方设计、优选高聚物黏结剂在分子水平上进行系统研究,予以归纳总结。首先交代计算方法、模型和细节,然后以硝基、硝胺和硝酸酯类典型炸药(TATB、HMX 和 PETN)为基,逐一报道它们与系列高聚物相互作用的 MM(分子力学)和 MO(分子轨道)计算结果,最后提出和比较优选黏结剂的设想,图为 PBX 配方设计开辟新的途径。

8.1　计算方法、模型和细节

8.1.1　计算方法选择

当代理论化学计算研究物质的结构和性能,主要有三大类方法:从头计算(*ab initio*)和半经验分子轨道法(semiempirical MO method),以及经验性力场方法(empirical force field method)。本节从模拟 PBX 配方设计的角度予以介绍。因前两种属量子化学方法,有关专著和教材甚多,前六章也广为运用,故这里从简介绍,而对经验性力场方法则稍详叙述。

8.1.1.1　第一性原理从头计算法

理论上比较严格,结果比较精确可信。既有 HF(Hartree-Fock)较低水平,又有考虑电子瞬时相关的 MPn(微扰)、CI(组态相互作用)和 DFT(密度泛函理论)等较高水平的方法。计算精度随基组增大而提高,但计算量迅速增加(约与基函数的 4 次方成正比),对计算机的要求也大为提高。很显然,从头计算法只适用于相对较小的体系。对于直接计算炸药与系列高分子间的相互作用,从头计算法显然很难运用。

8.1.1.2　半经验分子轨道(MO)法

为计算较大体系,为计算系列较大化合物寻求结构-性能递变规律,已提出为

数众多的半经验 MO 法。它们均可视为对求解 HF 方程的近似(或忽略分子积分计算,或引进经验参量),亦即对从头计算的近似。20 世纪 70～80 年代,Pople 提出著名的 CNDO、INDO 和 NDDO 等近似的 SCF-MO 方法[19];此后,以计算结果(如分子几何、偶极矩和生成热等)符合实验事实为标准,Dewar 改进 Pople 的方法,先后提出 MINDO[20]、MNDO[21]和 AM1[22]等参量化方法,他的学生 Stewart 又提出进一步参量化的 PM3[23]方法。目下,后四种方法更为流行通用。在 Gaussian 系[24]和 Mopac 系[25]等程序包中均含这些标准方法。由于半经验 MO 方法耗机时较少,对计算机要求不高,故可选作(典型炸药 + 高聚物)系列模型体系的模拟计算。

以半经验 MO 法计算较大体系分子间相互作用能(ΔE)时,按公式 $\Delta E = \Delta E^{SCF} + \Delta E^{cor}$[参见第一章式(1.13)],式中 ΔE^{SCF}为半经验 SCF-MO 法求得的混合(超分子)体系的总能量与各组分(即子体系)总能量之和的差值;相关能校正 ΔE^{cor}则由色散能(ΔE^{D})代替,通过原子-原子势经验方法[参见第一章式(1.15)]加以近似计算。半经验 MO 法应用于 PBX 模拟计算已有先例[16～18]。

8.1.1.3　*经验性力场方法*

这里主要指分子力学(molecular mechanics, MM)方法。它不是量子力学而是经典力学方法。MM 力场和相应程序已有很多。力场函数大同小异,例如在 Allinger[26,27]1977 MM2(85)程序中,体系的总能量或空间能 E_s(steric energy)为:

$$E_s = \sum E_{st} + \sum E_b + \sum E_{tor} + \sum E_{dip} + \sum E_{vdw} + \sum E_{sb} \quad (8.1)$$

$$E_{st} = \frac{1}{2}K_1(l - l_0)^2 + \frac{1}{2}K_2(l - l_0)^3 \quad (8.2)$$

式中:E_{st}是键伸缩能,K_1、K_2 是键伸缩力常数,l 是键长,l_0 是自然键长。

$$E_b = \frac{1}{2}K_{\theta_1}(\theta - \theta_0)^2 + \frac{1}{2}K_{\theta_2}(\theta - \theta_0)^6 \quad (8.3)$$

式中:E_b 是键角曲变能,K_θ 是键角曲变力常数,θ 是键角,θ_0 是无张力的自然键角。

$$E_{tor} = \sum_n \frac{V_n}{2}(1 - \cos n\omega) \quad (8.4)$$

式中:E_{tor}是二面角扭曲能,V_n 是二面角旋转力常数即 Fourier 系数,在该力场中 $n = 1, 2, 3$, ω 是相邻三键合的四原子构成的二面角。

$$E_{vdw} = \varepsilon[-C_1(r^*/r)^6 + C_2\exp(-C_3r/r^*)] \quad (8.5)$$

式中:E_{vdw}是分子内原子间 van der Waals 相互作用能,C 为通用常数,r 为二原子间距离,r^*是相互作用二原子间的 van der Waals 半径之和,ε 是 van der Waals 相互作用的势阱深度。

$$E_{dip} = \frac{\mu_i\mu_j}{Dr_{ij}^3}(\cos x - 3\cos\alpha_i\cos\alpha_j) \quad (8.6)$$

式中：E_{dip}是偶极相互作用能，μ_i 和 μ_j 是相互作用的二偶极矩，D 是介电常数，r_{ij} 是二偶极中点之间的距离，x 是 μ_i 和 μ_j 之间的夹角，α_i 和 α_j 分别是 μ_i 和 μ_j 同它们中点连线间的夹角。

$$E_{sb} = 1/2K_{sb}(\theta - \theta_0)[(l - l_0) + (l - l_0)^2] \tag{8.7}$$

式中：E_{sb}是伸缩和弯曲力场作用之交叉项作用能，K_{sb}是伸缩弯曲力常数。

可见其每项能量的求算均依赖力场参数，而力场参数的调试确定则依据于实验或量子化学计算结果。如早先的 MM2 程序中缺少硝酸酯的键伸缩、键角弯曲和二面角旋转等力常数，我们主要依据硝酸甲酯和硝酸乙酯的微波实验结果进行调试[28]，并用经调试增补的 MM 力场对硝酸酯的静态和动态行为成功地进行计算研究[29]；对独具特色(可算沸石结构和性能)的 DELPHI MM 方法程序[30,31]，原先不包含共轭烯烃，我们提出 SC-HMO 法优化该力场，将优化所得力场和参数用于 101 种共轭化合物的分子几何、生成热、偶极矩和 IR 频率计算，结果可与 MM3 法相当[32]。以 DMM 力场求高岭石和黏土的结构、性能也较成功[33,34]。

因 MM 方法的数学模型很简单，不考虑电子运动，不涉及求解 Schrodinger (或 HF)方程问题，仅将体系能量作为原子(核)坐标的经验性函数而加以求算，所以在通常微机上即可迅速求得大体系的结构和(IR 谱、热力学性质等)性能。当前十分热门的分子动力学(molecular dynamics, MD)方法，也是经验性力场方法。它实质上就是(MM + 牛顿运动方程)，亦即以 MM 力场为基础，再通过求解粒子运动的牛顿第二定律方程$\left(F = ma \text{ 或 } \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \frac{F_{x_i}}{m_i}\right)$，描述体系中质量为 m_i 的粒子在 x_i 方向上的力 F_{x_i} 的作用下沿 x_i 方向的运动，从而给出运动粒子的位置和速度随时间而变的轨迹。如在 DELPHI MM 力场下，通过 MD 模拟计算，对有机分子(如乙烯)在沸石(孔道)中吸附、扩散和催化行为及其与温度关系的描述，已有系列研究报道[35~40]。不过 MD 模拟耗机时甚多，对计算机要求也相当高，若不涉及速度和温度仅作静态计算，则运用 MM 方法求算高分子结构和性质应为首选。

实际上，MM 方法被认为是高分子模拟计算的核心技术，也是材料科学运算的核心技术。它的最大优点是能迅速求得较大体系的静态结构和性能。近年来，美国 Accelrys 公司专为材料科学工作者开发出一套可在 PC(个人电脑)上运行的软件 Materials Studio；它涵盖只能在大型主机或工作站上运行的 Cerius 2 软件的大部分功能。在 Materials Studio 软件中，Discover 模块具有用 MM 和 MD 方法进行结构分析和性能预测的功能，其中 PCFF MM 力场比较先进适用。近期，为将 MM 方法扩展用于凝聚态(特别是固体)，推出一个被称之为改进的 PCFF 或最新的所谓 MM“从头计算力场”——COMPASS 力场；并在 Materials Studio 软件中专门设立一个 COMPASS 模块。之所以称 COMPASS MM 力场为从头计算力场[41~44]，主要因为其中多数力场参数的调试确定都基于从头计算数据；此后又以

实验数据为依据进行优化，还以 MD 求得液态和晶体分子的热物理性质精修其非键参数。MM 计算结果的优劣主要取决于所使用的 MM 力场(参数)。PCFF 和 COMPASS 力场是当前较为先进的可供材料科学运算的 MM 力场。

综上所述，作为 PBX 配方设计(寻求品优高聚物黏结剂)的理论计算，为方便适用和可能可行，在上述三大类主要理论方法中，显然应选择分子力学(MM)和半经验 MO 方法。MM 计算最为简单方便，能迅速给出超分子体系的优化构型和极小化能量，减去子体系的能量和，即可迅速求得结合能。但 MM 计算不属量子力学方法，不能给出电子微观层次信息，对子体系相互作用的本质缺乏深入研究。半经验 MO 计算虽比 MM 计算麻烦得多，但尚属简便，且在求得结合能的同时，能给出子体系和超分子体系在优化构型下的电子结构等诸多信息，既对揭示相互作用的本质有助，又可起到验证相互作用大小的作用。所以在 PBX 分子水平研究中，不妨取 MM 和半经验 MO 计算之所长，互补地加以运用。至于从头计算法，不妨用它精确地优化计算炸药与某些(构成高聚物单体或基团的)小分子之间的混合体和结合能，从而间接地为 PBX 配方设计提供信息和佐证。

8.1.2 计算模型和细节[45]

分子力学(MM)和分子轨道(MO)方法分属经典力学和量子力学，理论基础和数学公式截然不同，在用于模拟 PBX 的分子水平研究中，在计算模型和细节上，有其共性，亦有差异。我们在运用实践中，总结出一些规律性。

8.1.2.1 *原子簇模型、尺寸匹配原则*

用 MM 方法计算高聚物分子，既可取有限的原子簇模型，亦可运用边界条件取周期性(无限)计算模型。而用 MO 法计算气相高分子，则只能取有限模型。为了简易直观，且便于将 MM 与 MO 的计算结果作参照比较，这里一律取原子簇模型，端基通常均以 H 原子饱和。

对由一个炸药分子和高聚物原子簇所组成的超分子体系，我们从计算实践中总结出“尺寸匹配原则”，即所取高聚物(原子簇)的链长应适度大于炸药分子的长度。一方面可消除以 H 饱和端基所造成的影响，即使得炸药分子(的周边原子)与高聚物(原子簇)端基(尤其是用于饱和的 H 原子)之间距离超过 5Å，使其相互作用可以忽略。若所取高分子链长太短或与炸药分子长度近似相等，则均不能消除端基被饱和的影响，从而使求得的超分子结合能不能反映需模拟的实际。另一方面，适度的链长，使其包含的(构成高聚物的)单体或基团的数目较为确定，使系列高聚物的相应计算结果具有可比性，若高分子链取得太长，则不仅计算量增加(对 MO 计算尤为不利)，而且也将使计算结果偏离需模拟的实际。

总之，在选取模拟 PBX 的计算模型时，让炸药分子与高聚物原子簇之间“尺寸匹配”是至关重要的。

8.1.2.2　几何全优化、能量(相对)最低构型

以 MM 或近似 MO 方法模拟 PBX 中的分子间相互作用,关键在于求得(炸药+高聚物)超分子模型体系的能量最低结构。但因体系大,不同类高聚物的结构各异,且十分复杂,要在各自的高维势能曲面上求得能量最低的所谓平衡几何构型是极为困难的,实际上也是目前理论和计算化学尚未完全解决的难题。即对所有内坐标($I=1, 2, \cdots, 3N\text{-}6$, N 为体系中原子数)均满足:(1)能量梯度(力) $f_i=-\partial E/\partial r_i=0$;(2)力常数 $k=-\partial f_i/\partial r_i=\partial E^2/\partial r_i^2>0$。借助分子动力学(MD),以所谓"模拟退火"的非系统搜索法,通过从高温到低温的大量 MD 模拟计算,也许可求得个别高聚物分子的近似能量整体最低(即平衡几何)构型。但是,要对包括炸药分子与高聚物(以分子间弱相互作用连结)的超分子体系,特别是要对含系列高聚物的各种超分子体系,都进行这种 MD 模拟退火计算,不仅太耗机时,而且复杂得几乎难以实现。为此,对各原子簇超分子体系,我们建议把化学直觉与计算技术结合起来,尽量考虑子体系(炸药和高聚物)间各种可能的接触、连接方式(作为初始构型),在(10 多种、甚至几十种)能量极小化求得的许多全优化(经振动分析无虚频检验的)几何构型中,去寻求结构合理、能反应子体系相互作用特点的能量相对最小构型。对于较大体系,只能找到这种相对的能量最小构型;因为内旋转和构象太多,很难找到整体能量绝对最小构型。不过,只要非常认真细致地去优化寻找,求得的这种能量相对最小构型必然偏离其平衡构型或最可几构型不是很远,加之对系列模型物以多种方法都这样去找,依靠系统误差的彼此抵消,依靠多种计算方法的比较验证,那么,最终求得的系列超分子的结合能相对大小排序,应该还是比较可信可靠的。

在具体实施中,对 MM 计算,应首先寻找超分子体系的能量(相对)最低构型,求得对应的总能量(或生成热),然后,易得各子体系的相应构型和能量。而对半经验 MO 计算,则应先分别优化子体系(即典型炸药分子和高聚物原子簇)的构型和能量,然后再细致寻找各超分子体系的结构和能量。

8.1.2.3　单体或基团加和法则

与小分子体系不同,高聚物的结构和性质十分复杂,因而需以近似的或统计平均的观点加以考虑和处理。例如常用含氟高聚物黏结剂有 F2311,F2312,F2313 和 F2314 等,它们分别由偏二氟乙烯和三氟氯乙烯以 1∶1,1∶2,1∶3 和 1∶4 的投料比聚合而成。那么,它们的结构到底为何,分子量到底多大,均很难确定。欲模拟计算基炸药与它们的结合能大小,搭建计算模型十分困难。为此,参照高聚物研究中的某些方法,根据聚合过程的特点,并结合化学直觉,我们建议按单体加和或基团加和法则进行考虑,即只需分别求出基炸药与构成聚合物的单体或基团的结合能,然后认为此结合能具有加和性,从而可方便地近似求得基炸药与该聚合物的结合能。例如,我们只需分别求得基炸药(一个分子)与聚偏二氟乙烯(原子簇)和三

氟氯乙烯(原子簇)的结合能 ΔE_1 和 ΔE_2，那么，依据单体加和法则，容易求得 F2311，F2312，F2313 和 F2314 的结合能依次为$(\Delta E_1+\Delta E_2)/2$，$(\Delta E_1+2\Delta E_2)/3$，$(\Delta E_1+3\Delta E_2)/4$ 和$(\Delta E_1+4\Delta E_2)/5$。这里的结合能均对应或归属于一个基炸药分子。此法则很简单，也比较直观。它表明，对于系列组成和结构相似的高聚物黏结剂，若与基炸药结合能大的单体或基团在其中的含量越高，则该高聚物与基炸药的结合能也便越大。当然，这只是近似的结论。因为加和法则只考虑了构成高聚物的单体或基团的数量，而没有反映它们在高聚物中的位置和连接方式的影响。但是，该加和法则只要强调在组成和结构相似的系列高聚物中运用，那么，因单体或基团的位置和连接方式所产生的影响会作为系统误差而彼此抵消，故仅依赖于含量的近似便是许可的，运用加和法则求得的结合能相对大小也便是可信的。

8.1.3　相关高聚物的名称和代号

为便于后续各节简洁地描述炸药与高聚物(原子簇)分子间相互作用的计算结果，表 8.1 列出系列相关高聚物的编号、名称和代号。

表 8.1　高聚物的名称和代号[①]

编号	名称	代号	编号	名称	代号
1	聚偏二氟乙烯	PVDF	9	聚丙烯	PP
2	聚三氟氯乙烯	PCTFE	10	含氟共聚物	F2311
3	聚四氟乙烯	PTFE	11	含氟共聚物	F2312
4	聚六氟丙烯	PPFP	12	含氟共聚物	F2313
5	聚乙烯醇	PVA	13	含氟共聚物	F2314
6	聚丙烯腈	PAN	14	含氟共聚物	F2463
7	聚苯乙烯	PS	15	含氟共聚物	F2603
8	聚乙烯	PE	16	树脂型共聚物	AS

① F2311，F2312，F2313 和 F2314 分别为偏二氟乙烯与三氟氯乙烯的 1∶1，1∶2，1∶3 和 1∶4 共聚物；F2463 为偏二氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯的 1∶1∶1 三元共聚物；F2603 为偏二氟乙烯和六氟丙烯的 1∶1 共聚物；AS 为苯乙烯与丙烯腈的 1∶1 共聚物。

在后续 8.2～8.7 节中，分子力学(MM)计算一律用 Materials Studio 软件中 COMPASS 和 PCFF 力场；分子轨道(MO)计算一律用 MOPAC 软件中 PM3、AM1 和 MNDO 等方法；全部计算均在 P Ⅳ 微机上完成。按“尺寸匹配原则”，计算炸药分子(TATB、HMX 和 PETN)与系列高聚物(原子簇)的相互作用，一律取高分子链节数 $n=7$，既可消除端基饱和效应，又避免 n 过大使计算量加大和使计算结果偏离需模拟的实际。此外，一律用体系的生成热代替总能量进行分子间相互作用能(ΔE)的计算，并定义结合能为相互作用能的负值。

MM 相互作用能(ΔE)为混合体的生成热减去两子体系的生成热之和。

MO 相互作用能 $\Delta E = \Delta E^{SCF} + \Delta E^{COR} = \Delta E^{SCF} + E^{D}$, E^{D}(色散能校正值)由第一章式(1-15)计算。

8.2　TATB 与高聚物的(MM)分子间相互作用

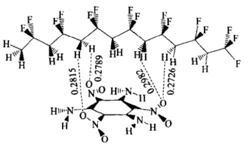
TATB(1, 3, 5-三氨基-2,4,6-三硝基苯)是最著名的典型耐热钝感炸药,分子呈平面型,具 D_{3h}对称性。分子内和分子间氢键使其分子型晶体具类似于石墨的二维层状结构。以气相原子簇模型模拟固态 TATB 与高聚物的分子间相互作用,应充分考虑 TATB 的特殊分子和晶体结构。在优化 TATB + 高聚物(原子簇)体系的能量极小构型、寻找能量相对最低构型时,重点考察高分子线性链与 TATB 苯环面相平行的状况,从而尽可能地达到模拟 TATB 晶体表面与高聚物黏结剂相互作用的目的。

通常均以 H 原子饱和端基。对 PVDF 的—CF_2 端以及对 PCTFE、PTFE 和 PPFP 的二端则均以 F 原子饱和。

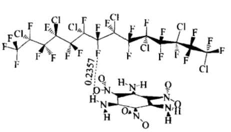
8.2.1　分子力学 PCFF 力场优化构型

将 MM-PCFF 优化所得 TATB 与系列高聚物(原子簇)混合体的能量相对最低构型示意如图 8.1。图中给出相邻分子间的主要较小间距(nm)。

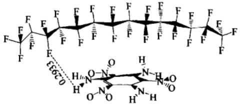
考察图 8.1 中优化构型,发现对所研究的高聚物分子,它们与 TATB 分子之间均存在一定氢键作用。一般地,氢键越多越强(分子间距越小),则结合能越大,如Ⅰ、Ⅴ、Ⅵ中均然。也有个别例外,如Ⅸ中,分子间氢键虽较多,但求得结合能并不大,说明除氢键外,混合体中尚有其他相互作用存在。



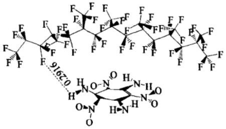
Ⅰ　TATB/PVDF



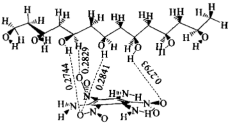
Ⅱ　TATB/PCTFE



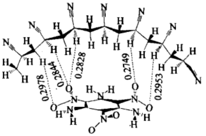
Ⅲ　TATB/PTFE



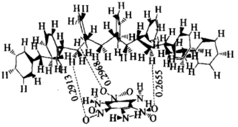
Ⅳ　TATB/PPFP



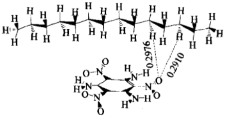
Ⅴ　TATB/PVA



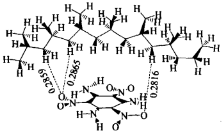
Ⅵ　TATB/PAN



Ⅶ　TATB/PS



Ⅷ　TATB/PE



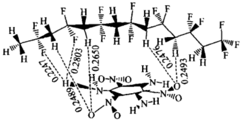
Ⅸ　TATB/PP

图 8.1　TATB 与高聚物混合体的 PCFF 优化构型和分子间距(nm)

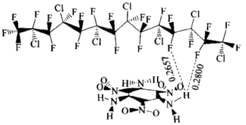
8.2.2　分子力学 COMPASS 力场优化构型

图 8.2 是 TATB 与高聚物混合体的 MM-COMPASS 优化所得能量相对最低构型示意。图中给出了分子间的主要较小间距(nm)。

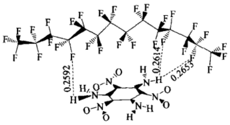
考察图 8.2 亦可见，氢键是多数混合体中分子间相互作用的主要形式，如Ⅴ中分子间距最小，预示氢键最强，氢键数也较多，故求得其结合能最大。但也有例外，如Ⅸ中分子间氢键虽较多，但求得的结合能却较小，说明氢键不是分子间相互作用的唯一形式。



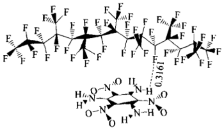
Ⅰ　TATB/PVDF



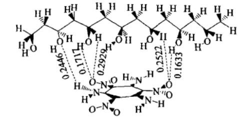
Ⅱ　TATB/PCTFE



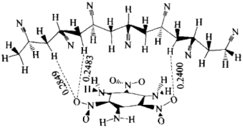
Ⅲ　TATB/PTFE



Ⅳ　TATB/PPFP



Ⅴ　TATB/PVA



Ⅵ　TATB/PAN

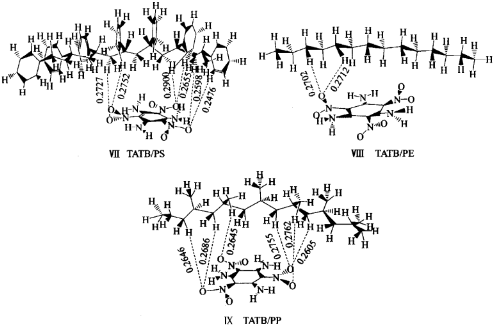


图 8.2　TATB 与高聚物混合体的 COMPASS 优化构型和分子间距(nm)

8.2.3　两种力场下的结合能及其线性关系

表 8.2 给出 TATB 与系列高聚物的 MM(PCFF 和 COMPASS 两种力场)计算能量结果。

图 8.3 示出两种力场下计算结合能($-\Delta E$)之间的线性相关分析。图中给出线性方程 $Y = b + aX$、线性相关系数 R 和标准偏差 SD。N 为进行相关的试样数。由图 8.3(a)可见,当 $N = 16$,即以 16 种 TATB + 高聚物的两种力场结合能进行相关处理,则得 $R = 0.861$,且因 PAN(6)和 AS(16)远偏离于直线,故造成 SD = 8.26,明显偏大。曾对偏离直线点如 TATB/PAN 的能量相对最小构型反复优化核实,均无较大改进。然而,我们在计算中发现,以 PCFF 力场求 PAN 的能量(或生成热),其值随链节数(n)的增加而增大,这与其他高聚物的能量(或生成热)均随链节数(n)增加而减小是相反的。而以 COMPASS 力场进行计算,则全部高聚物的能量(或生成热)均随链节数(n)的增加而减小。由此可见,该二种参数化力场对多数高聚物是共同适合的,但对少数如 PAN(含—CN 基),二者并不一致适用。如摒弃 PAN 以及相关共聚物 AS 与 TATB 的结合能,即 $N = 14$,则线性相关如图 8.3(b)所示,$R = 0.963$,且 SD 降低 50%,可见线性相关大为改善。

表 8.2　TATB 与高聚物相互作用的 MM 计算结果($kJ \cdot mol^{-1}$)①

高聚物②	PCFF				COMPASS			
	E_T	E_{TATB}	E_{Poly}	ΔE	E_T	E_{TATB}	E_{Poly}	ΔE
PVDF(1)	−378.94	978.55	−1176.75	−180.74	−1347.42	507.69	−1782.72	−72.39
PCTFE(2)	982.49	974.83	78.16	−70.50	115.90	504.38	−343.17	−45.31
PTFE(3)	976.92	977.05	70.33	−70.46	−71.25	503.84	−530.24	−44.85
PPFP(4)	−773.12	974.50	−1683.85	−63.77	−2256.47	503.84	−2717.72	−42.59
PVA(5)	242.46	976.13	−546.14	−187.53	−181.08	505.55	−595.97	−90.66
PAN(6)	899.27	974.70	34.18	−109.61	401.83	509.19	−26.15	−81.21
PS(7)	956.80	974.37	60.58	−78.15	390.53	503.88	−60.42	−52.93
PE(8)	818.10	974.12	−118.41	−37.61	311.25	503.71	−158.66	−33.80
PP(9)	716.22	976.92	−214.89	−45.81	188.49	503.71	−281.21	−34.01
F2311(10)				−125.62				−58.85
F2312(11)				−107.25				−54.34
F2313(12)				−98.06				−52.08
F2314(13)				−92.55				−50.73
F2463(14)				−104.99				−53.28
F2603(15)				−122.26				−57.49
AS(16)				−93.88				−67.07

① E_T为 TATB 与高聚物混合体的总能量;E_{TATB}和 E_{Poly}分别为 TATB 和高聚物分子的单点能;分子间相互作用能 $\Delta E = E_T - (E_{TATB} + E_{Poly})$。

② 高聚物代号和编号见表 8.1。(10)～(16)共聚物的 ΔE 由单体加和法则求得。

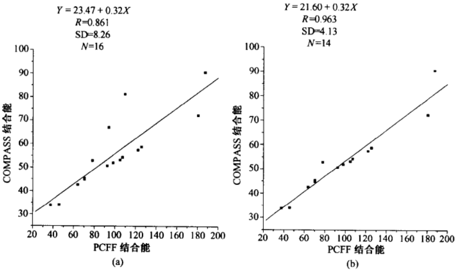


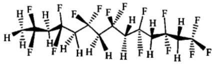
图 8.3　PCFF 和 COMPASS 二种力场计算结合能的相关性

8.3　TATB与高聚物的(MO)分子间相互作用

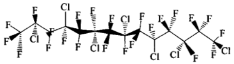
选择三种半经验分子轨道方法(PM3、AM1 和 MNDO),对 TATB、系列高聚物(原子簇)和它们的混合体分别地进行几何全优化计算,寻求能量相对最低构型,获得大量几何参数和电子结构参数,本节予以报道和总结。

8.3.1　PM3优化构型和原子电荷

将MO-PM3优化所得TATB、8种高聚物和(TATB+高聚物)混合体的能量相对最小构型和主要较小分子间距绘如图8.4。在混合体中括弧内给出分子间相关原子的净电荷。



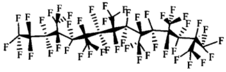
Ⅰ　PVDF



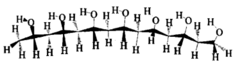
Ⅱ　PCTFE



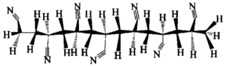
Ⅲ　PTFE



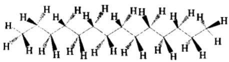
Ⅳ　PPFP



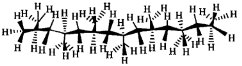
Ⅴ　PVA



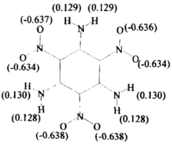
Ⅵ　PAN



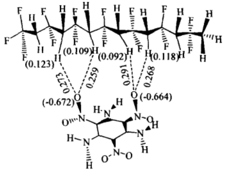
Ⅶ　PE



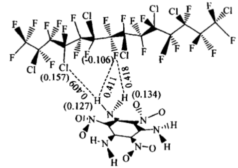
Ⅷ　PP



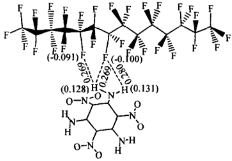
Ⅸ TATB



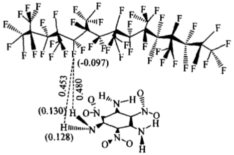
Ⅰ TATB/PVDF



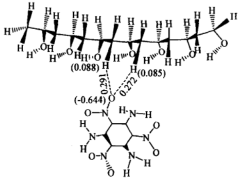
Ⅱ TATB/PCTFE



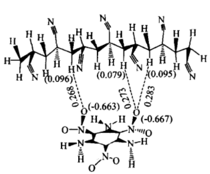
Ⅲ TATB/PTFE



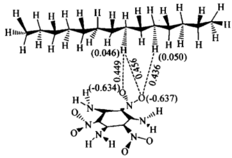
Ⅳ TATB/PPFP



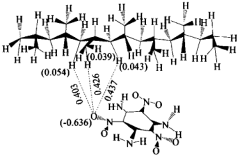
Ⅴ TATB/PVA



Ⅵ TATB/PAN



Ⅶ TATB/PE

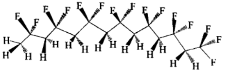


Ⅷ TATB/PP

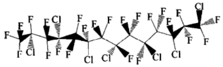
图 8.4　TATB、高聚物及其混合体的 PM3 优化构型、
分子间距(nm)和相关原子电荷(e,括弧中)

8.3.2　AM1 优化构型和原子电荷

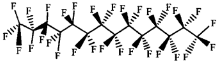
图 8.5 示出 TATB、高聚物及其混合体的 MO-AM1 优化构型、分子间距,并标出分子间主要相互作用原子的净电荷。



Ⅰ PVDF



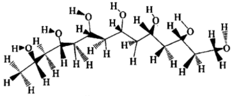
Ⅱ PCTFE



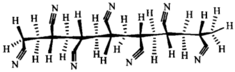
Ⅲ PTFE



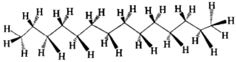
Ⅵ PPFP



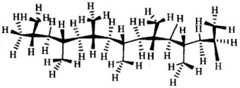
Ⅴ PVA



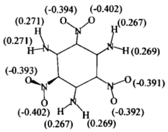
Ⅳ PAN



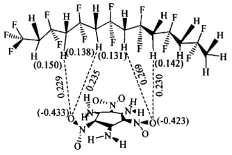
Ⅶ PE



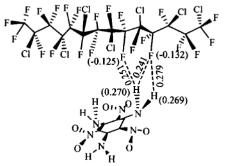
Ⅷ PP



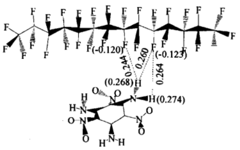
Ⅸ TATB



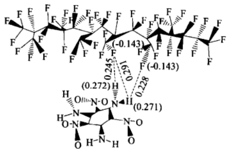
Ⅰ TATB/PVDF



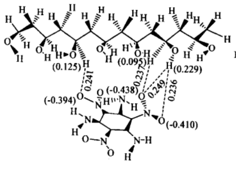
Ⅱ TATB/PCTFE



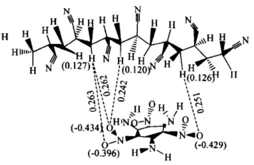
Ⅲ TATB/PTFE



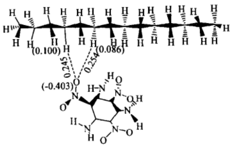
Ⅳ TATB/PPFP



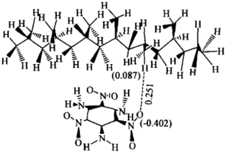
Ⅴ TATB/PVA



Ⅵ TATB/PAN



Ⅶ TATB/PE



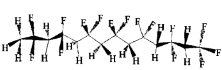
Ⅷ TATB/PP

图 8.5 TATB、高聚物及其混合体的 AM1 优化构型、
分子间距(nm)和相关原子电荷(e,括弧中)

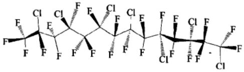
8.3.3 MNDO 优化构型和原子电荷

图 8.6 示出 TATB、高聚物及其混合体的 MO-MNDO 优化构型、分子间距,并标出分子间主要相互作用原子的净电荷。

综合考察和比较 PM3、AM1 与 MNDO 三种方法的优化构型、分子间距和原子电荷,发现除对混合体 TATB/PVA MNDO 与另两种方法给出略有不同的构型外,其余优化构型三种方法均能给出基本一致的结果。PM3 和 AM1 求得的分子间距



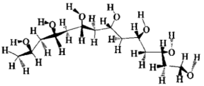
Ⅰ PVDF



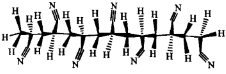
Ⅱ PCTFE



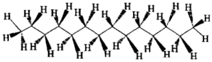
Ⅲ PTFE



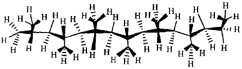
Ⅳ PVA



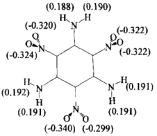
Ⅴ PAN



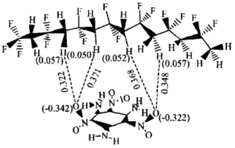
Ⅵ PE



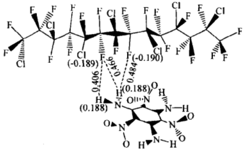
Ⅶ PP



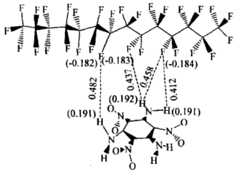
Ⅷ TATB



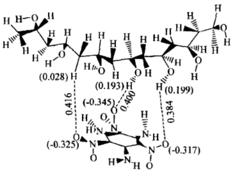
Ⅰ TATB/PVDF



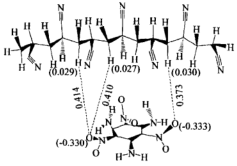
Ⅱ TATB/PCTFE



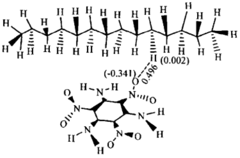
Ⅲ TATB/PTFE



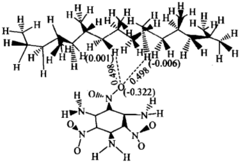
Ⅳ TATB/PVA



Ⅴ TATB/PAN



Ⅵ TATB/PE



Ⅶ　TATB/PP

图 8.6　TATB、高聚物及其混合体的 MNDO 优化构型、
分子间距(nm)和相关原子电荷(e,括弧中)

较接近,只有对个别如对 TATB/PE 和 TATB/PP 有差异,而 MNDO 求得分子间距明显偏大。相对于 TATB 单体中 O 和 H 原子上净电荷,AM1 和 PM3 给出的混合体中电荷转移较明显,而 MNDO 优化混合体构型中基本无电荷转移。总之,混合体中分子间距越小,电荷转移越明显,则分子间相互作用可能越强。

8.3.4　三种 MO 计算结合能及其线性关系

表 8.3　TATB 与高聚物相互作用的 MO 计算能量结果(kJ·mol^{-1})①

高聚物②	PM3(E_{TATB} = −43.94)			AM1(E_{TATB} = 78.42)			MNDO(E_{TATB} = 349.71)		
	E_{Poly}	E_T	ΔE	E_{Poly}	E_T	ΔE	E_{Poly}	E_T	ΔE
PVDF(1)	−3359.63	−3414.21	−33.96	−3256.74	−3198.96	−61.32	−2976.32	−2642.40	−28.27
PCTFE(2)	−4716.66	−4764.83	−17.67	−4278.29	−4207.85	−29.45	−3971.36	−3623.44	−9.86
PTFE(3)	−6189.47	−6239.17	−23.08	−5842.42	−5769.64	−21.63	−5505.30	−5156.34	−8.09
PPFP(4)	−9071.05	−9116.20	−10.13	−8501.30	−8432.62	−27.55			
PVA(5)	−1534.52	−1585.60	−24.56	−1731.76	−1677.72	−81.87	−1489.21	−1142.32	−11.95
PAN(6)	807.94	750.40	−39.07	598.19	649.34	−88.70	807.91	1141.53	−32.18
PE(7)	−348.39	−392.43	−7.65	−416.71	−339.79	−14.95	−321.30	28.38	−2.92
PP(8)	−498.78	−542.84	−9.52	−523.85	−446.10	−23.79	−291.74	57.27	−4.82
F2311(9)			−25.82			−45.38			−19.06
F2312(10)			−23.10			−40.07			−16.00
F2313(11)			−21.74			−37.42			−14.46
F2314(12)			−20.93			−35.82			−13.54
F2463(13)			−22.39			−36.83			
F2603(14)			−22.04			−44.44			

① E_{TATB}和 E_{Poly}分别为 TATB 与高聚物的能量;E_T 为 TATB 和高聚物混合体优化构型的总能量;分子间相互作用能 $\Delta E = \Delta E^{SCF} + \Delta E^{COR} = \Delta E^{MO} + E^D$(其中 MO:AM1,PM3,MNDO;$E^D$ 为色散能,由式(1-15)求得,表中未列出)。

② 高聚物代号见表 8.1,(9)~(14)共聚物的 ΔE 由单体加和法则求得。

三种半经验 MO 方法求得优化构型下的能量性质列于表 8.3。图 8.7 示出(TATB + 高聚物)混合体的三种 MO 计算结合能之间的线性关系。

由图 8.7 可见，三种半经验 MO 方法(PM3、AM1、MNDO)所求结合能的相关性，以 PM3 和 MNDO 二者之间的线性关系较好，$R = 0.939$，标准偏差 SD = 3.28 较小；PM3 与 AM1 以及 AM1 与 MNDO 之间的线性相关系数分别仅为 0.806 和 0.769，SD 值也相当大。由此说明，AM1 法与其他两种方法相比，在计算(TATB + 高聚物)较大混合体系的分子间相互作用时，结果不太一致。此外，色散能 E^D 在结合能计算中占有很大权重，这与先前的计算结果相一致[14~18]。

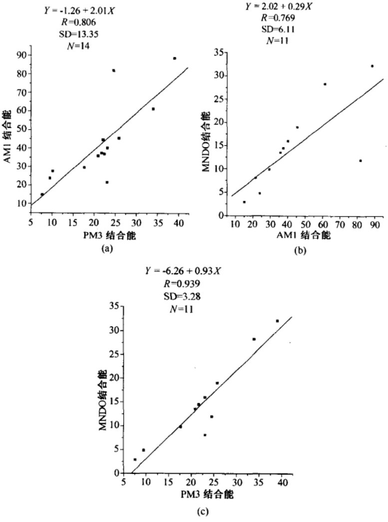


图 8.7　不同 MO 计算结合能的相关性

8.4　HMX与高聚物的(MM)分子间相互作用

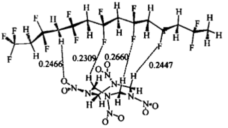
HMX(环四甲撑四硝胺)是综合性能最好、使用极广的环杂硝胺炸药。取其β晶型作为基炸药,以具C_i对称性的分子与系列高聚物(原子簇)构成模拟计算的混合体。以MM中COMPASS和PCFF两种力场求得能量相对最低构型和相应能量性质。

端基饱和随具体高聚物而不同。PE两端均以H饱和,PVDF一端以F饱和、另一端以H饱和,PCTFE和PTFE两端均以F饱和,PPFP一端以F饱和、另一端以CF_3饱和,PP、PVA、PAN和PS一端以H饱和、另一端以CH_3饱和。

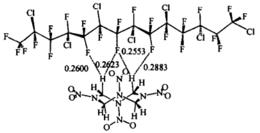
8.4.1　分子力学COMPASS力场优化构型

图8.8示出HMX与系列高聚物混合体的MM-COMPASS能量相对最低构型和部分较小分子间距离。

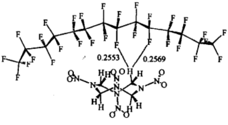
由图8.8可见,以COMPASS力场优化HMX/PVA所得的分子间距最小(0.1784nm),接触点较多,表明分子间存在强氢键作用,预示HMX与PVA的结合能最大。



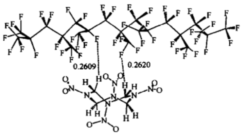
Ⅰ HMX/PVDF



Ⅱ HMX/PCTFE



Ⅲ HMX/PTFE



Ⅳ HMX/PPFP

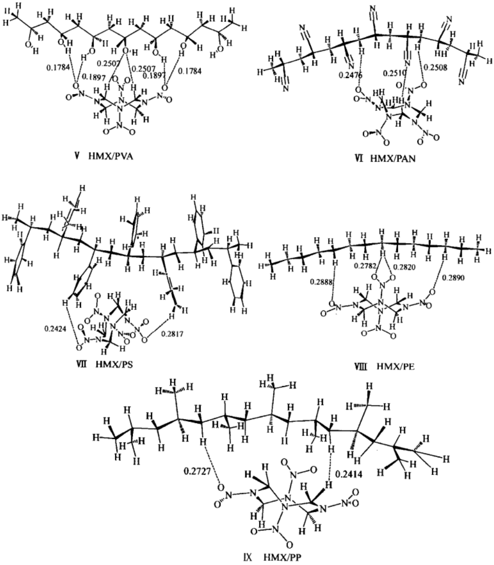


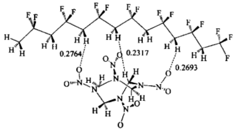
图 8.8　COMPASS 力场下超分子(HMX/高聚物)体系的优化构型和分子间距(nm)

8.4.2　分子力学 PCFF 力场优化构型

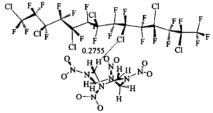
图 8.9 示出 HMX 与系列高聚物混合体的 MM-PCFF 能量相对最低构型和部分较小分子间距离。

由图 8.9 可见，PCFF 力场下，HMX/PVA 混合体系中的接触点较多，预示 HMX 与 PVA 的结合能较大。比较图 8.8 和图 8.9，发现在 COMPASS 和 PCFF

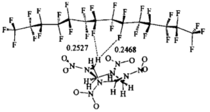
两种力场下,HMX/PS的结触点不同,这可能造成两种力场下HMX/PS的结合能在所有结合能相对大小排序中不一致。



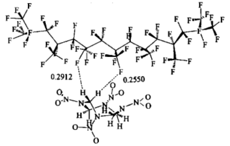
I HMX/PVDF



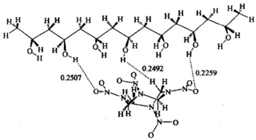
Ⅱ HMX/PCTFE



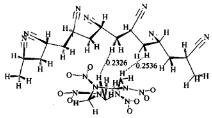
Ⅲ HMX/PTFE



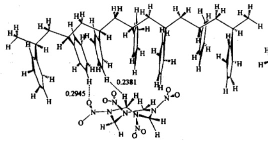
Ⅳ HMX/PPFP



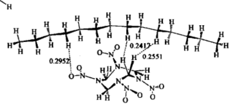
Ⅴ HMX/PVA



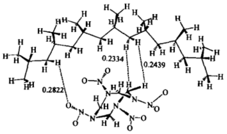
Ⅵ HMX/PAN



Ⅶ HMX/PS



Ⅷ HMX/PE



Ⅸ HMX/PP

图 8.9 PCFF 力场下超分子(HMX/高聚物)体系的优化构型和分子间距(nm)

8.4.3 两种力场下的结合能及线性关系

表 8.4 列出在 COMPASS 和 PCFF 两种力场下 HMX、高聚物及其混合体的总能量和相互作用能。

表 8.4 两种力场下的能量计算结果($kJ \cdot mol^{-1}$)①

高聚物	COMPASS				PCFF			
	E_T	E_{HMX}	E_{Poly}	ΔE	E_T	E_{HMX}	E_{Poly}	ΔE
PVDF(1)	−2815.297	−955.314	−1780.195	−79.788	−1444.386	−48.447	−1171.378	−224.562
PCTFE(2)	−1351.645	−958.407	−354.431	−38.807	−60.652	−49.098	75.24	−86.794
PTFE(3)	−1532.622	−957.387	−529.522	−45.712	−62.980	−47.648	75.035	−90.367
PPFP(4)	−4258.166	−959.590	−3255.275	−43.301	−2289.106	−48.751	−2147.174	−93.181
PVA(5)	−1708.767	−956.539	−641.091	−111.138	−887.489	−37.900	−565.638	−283.952
PAN(6)	−1060.165	−954.286	−13.572	−92.307	−139.742	−47.192	18.990	−111.539
PS(7)	−1129.620	−952.288	−105.499	−71.833	−138.291	−48.492	21.790	−111.589
PE(8)	−1144.384	−959.703	−157.749	−26.932	−207.265	−49.040	−115.920	−42.306
PP(9)	−1300.812	−958.562	−311.632	−30.618	−349.126	−48.643	−241.073	−59.410
F2311(10)				−59.298				−155.678
F2312(11)				−52.467				−132.716
F2313(12)				−49.052				−121.236
F2314(13)				−47.003				−114.347
F2463(14)				−56.267				−136.037
F2603(15)				−61.544				−158.871
AS(16)				−82.070				−111.564

① E_T 为 HMX 与高聚物混合体的总能量;E_{HMX}和 E_{Poly}分别为 HMX 和高聚物的单点能;分子间相互作用能 $\Delta E = E_T - (E_{HMX} + E_{Poly})$。高聚物代号和编号见表 8.1;(10)~(16)共聚物的 ΔE 由单体加和法则求得。

依据表 8.4 给出的 HMX 与系列高聚物分子在 COMPASS 和 PCFF 两种力场下的结合能($-\Delta E$),图 8.10 示出线性相关分析结果。

当 $N=16$，即以 16 种高聚物与 HMX 的结合能进行相关处理，则得线性相关系数 $R=0.774$，标准偏差也很大，SD 为 38.88 。但由图 8.10(a)和表 8.4 可见，PAN、PS 和 AS 与 HMX 的结合能明显偏离拟合直线，究其原因，主要是 COMPASS 和 PCFF 两种力场在模拟 PAN(分子中含—CN 基)时结果很不一致，如后者计算 PAN 的能量随链节数 n 增大而增大，前者计算 PAN 的能量随链节数 n 增大而减小。而以两种力场计算其他高聚物的能量时，均随链节数 n 增大而减小。此外，两种力场下求得的 HMX/PS 的相互作用接触点明显不一致。若摒弃 PAN、PS 及其共聚物 AS，再以 $N=13$ 进行线性相关处理，则得图 8.10(b)，线性相关系数 $R=0.989$，SD 也减为 10.13。由此可见，以二种力场模拟大多数高聚物与 HMX 的结合能是平行一致的。

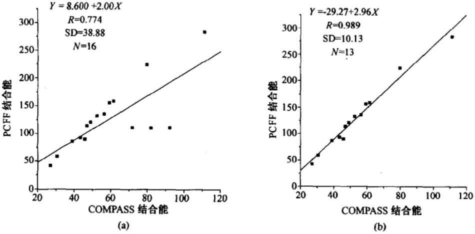


图 8.10　二种力场下计算结合能的相关性

8.5　HMX 与高聚物的(MO)分子间相互作用

选择两种半经验分子轨道方法(PM3 和 AM1)对 HMX、系列高聚物(原子簇)和它们的混合体分别地进行几何全优化计算，寻求能量相对最低构型，获得大量几何参数和电子结构参数，本节给予简单的报道。

8.5.1　PM3 优化构型和原子电荷

将 MO-PM3 优化所得 HMX 和 HMX/高聚物混合体的能量相对最小构型和主要较小分子间距绘如图 8.11。括弧内给出混合体中分子间相关原子的净电荷。

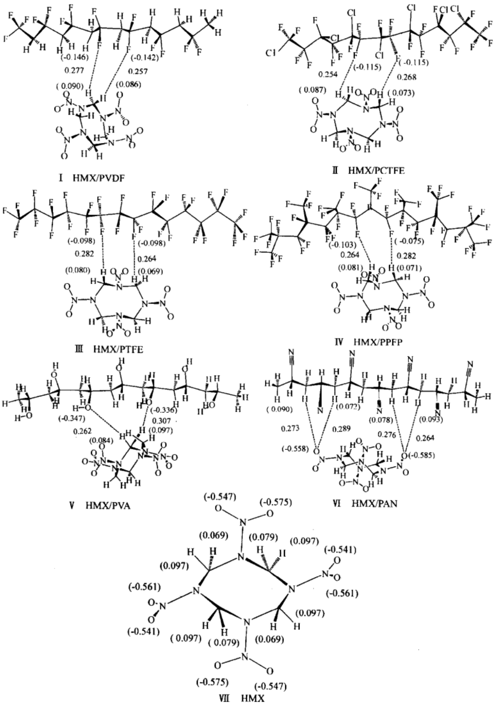


图 8.11　HMX 和 HMX/高聚物混合体的 PM3 优化构型、分子间距(nm)和相关原子电荷(e)

8.5.2　AM1 优化构型和原子电荷

图 8.12 示出 HMX 和 HMX/高聚物混合体的 MO-AM1 优化构型、分子间距，并标出分子间主要相互作用原子的净电荷。

从图 8.11 和图 8.12 可见，PM3 和 AM1 两种 MO 方法优化 HMX 单体的构型有所不同，PM3 给出 HMX 的 C_i 对称性，与实验和从头算结果相一致[46,47]。两种方法求得的原子电荷符号一致，但大小有别，如 PM3 求得硝基 O 上带负电 −0.54～−0.58 e，杂环 H 带正电 0.09～0.10 e；而 AM1 求得硝基 O 上具 −0.30～−0.34 e，H 带正电 0.12～0.18 e。图中略去了高聚物的优化构型。两种方法优化的 6 种 HMX/高聚物混合体构型，有的较一致，有的差别较大。

8.5.3　两种 MO 计算结合能及其线性关系

表 8.5 和表 8.6 分别列出 PM3 和 AM1 两种半经验 MO 方法计算 HMX、高聚物和 HMX/高聚物混合体的能量和结果。

表 8.5　PM3 方法计算的能量和结果($kJ\cdot mol^{-1}$)①

高聚物	E_{HMX}	E_{Poly}	E_T	ΔE^{PM3}	E^D	ΔE
PVDF(1)	270.718	−3361.589	−3119.215	−28.344	−35.644	−63.988
PCTFE(2)	(270.718)	−4714.356	−4450.473	−6.835	−25.514	−32.349
PTFE(3)	(270.718)	−6191.024	−5924.536	−4.229	−24.415	−28.644
PPFP(4)	(270.718)	−9456.665	−9191.709	−5.762	−41.180	−46.942
PVA(5)	(270.718)	−1548.068	−1300.340	−22.989	−51.549	−74.538
PAN(6)	(270.718)	785.646	1041.810	−14.557	−39.993	−54.550
F2311(10)						−48.168
F2312(11)						−42.895
F2313(12)						−40.259
F2314(13)						−25.737
F2463(14)						−46.525
F2603(15)						−55.465

① E_{HMX}和 E_{Poly}分别为 HMX 与高聚物优化构型的能量，括弧内为 E_{HMX}的值；E_T 为 HMX 和高聚物混合体优化构型的总能量；分子间相互作用能 $\Delta E=\Delta E^{SCF}+\Delta E^{COR}=\Delta E^{MO}+E^D$(其中 MO：AM1 和 PM3；$E^D$ 为色散能)；高聚物代号见表 8.1，(10)～(15)共聚物的 ΔE 由单体加和法则求得。

从表 8.5 和表 8.6 可见，色散能在求得的 ΔE 中所占比例很大，表明色散能(即电子相关能)校正是十分必要的，这与以前的报道相一致[48～53]。

将表 8.5 和 8.6 所列 HMX 与系列高聚物在 PM3 和 AM1 两种方法下求得的结合能($-\Delta E$)进行线性回归处理，所得线性方程 $Y=b+aX$，线性相关系数 R 和标准偏差 SD，一并示如图 8.13。由该图可见，对于 $N=12$，求得 $R=0.959$，SD=5.74，表明 PM3 和 AM1 两种方法虽然给出各自不太一致的构型和能量，但整体上

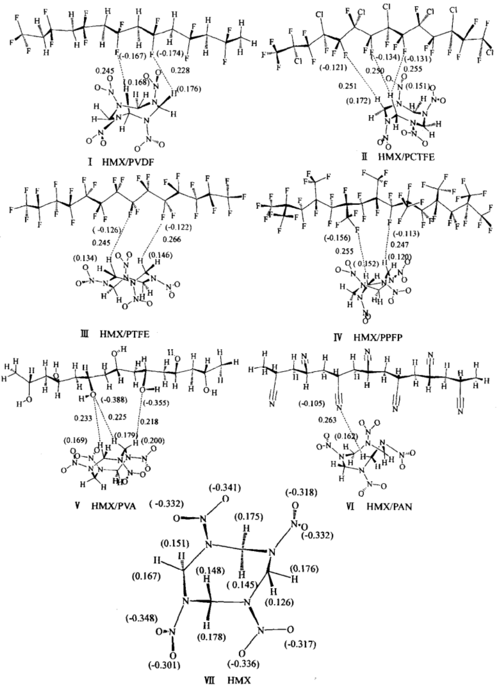


图 8.12　HMX 和 HMX/高聚物混合体的 AM1 优化构型、分子间距(nm)和相关原子电荷(e)

仍能给出平行一致且线性关系良好的结合能。因此,借助系统误差的抵消,两种方法应可用于 HMX/高聚物混合体的结合能相对大小比较研究。

表 8.6　AM1 方法计算的能量和结果(kJ·mol⁻¹)①

高聚物	E_{HMX}	E_{Poly}	E_T	ΔE^{AM1}	E^D	ΔE
PVDF(1)	624.270	-3258.199	-2677.124	-43.195	-55.033	-98.228
PCTFE(2)	(624.270)	-4280.095	-3668.218	-12.392	-50.215	-62.607
PTFE(3)	(624.270)	-5844.824	-5227.441	-6.887	-49.850	-56.737
PPFP(4)	(624.270)	-8898.497	-8283.246	-9.019	-58.832	-67.851
PVA(5)	(624.270)	-1729.618	-1144.400	-39.052	-81.264	-120.316
PAN(6)	(624.270)	576.827	1174.497	-26.599	-50.897	-77.496
F2311(10)						-80.418
F2312(11)						-74.481
F2313(12)						-71.512
F2314(13)						-44.688
F2463(14)						-74.272
F2603(15)						-83.040

① 见表 8.5 注。

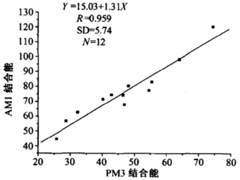


图 8.13　AM1 和 PM3 计算结合能的相关性

8.6　PETN 与高聚物的(MM)分子间相互作用

PETN(季戊四醇四硝酸酯,俗名太安)是硝酸酯高能化合物中最为重要、广为应用的典型猛炸药。本节以分子力学(MM)方法,用 PCFF 和 COMPASS 两种,计算研究了 PETN 与系列高聚物之间相互作用。

通常均以 H 原子饱和端基。对 PVDF 的 CF_2 端以及 PCTFE、PTFE 和 PPFP 的二端均以 F 原子饱和。

8.6.1　分子力学 PCFF 力场优化构型

图 8.14 示出(PETN + 高聚物)混合体的 MM-PCFF 优化能量相对最低构型

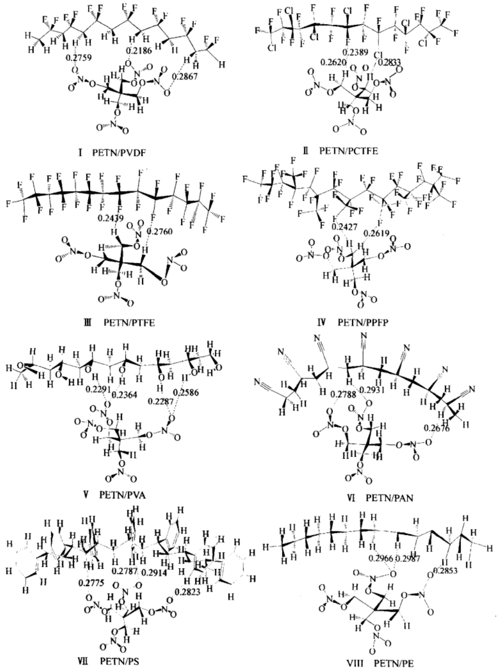


图 8.14　PETN 与高聚物混合体的 PCFF 优化构型和分子间距(nm)

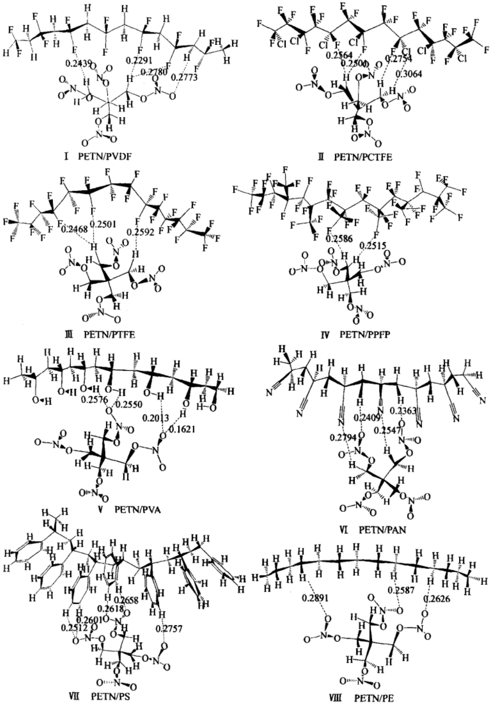


图 8.15　PETN 与高聚物混合体的 COMPASS 优化构型和分子间距(nm)

和主要较小分子间距。

考察图 8.14 中优化构型发现，PETN/PVA 混合体中，接触点较多，分子间距较小，预示分子间作用较强。PETN/PE 分子间距较大，预示结合能较小。

8.6.2　分子力学 COMPASS 力场优化构型

图 8.15 示出(PETN + 高聚物)混合体的 MM-COMPASS 优化能量相对最低构型和主要较小分子间距。

从图 8.14 可见，当分子间接触点较多且分子间距离较小时(如 PETN/PVA 和 PETN/PVDF)则分子间作用可能较强，反之，如 PETN/PE 等，分子间距较大，其结合能较小。

8.6.3　两种力场的计算结合能及其线性关系

图 8.16 示出两种力场下计算结合能($-\Delta E$)之间的线性相关分析。图中给出线性方程 $Y = \mathrm{b} + \mathrm{a}X$、线性相关系数 R 和标准偏差 SD。N 为进行相关的试样数。由图 8.16(a)可见，当 $N = 15$，即以 15 种 PETN + 高聚物的两种力场结合能进行相关处理，则得 $R = 0.905$。然而，我们在计算中发现，从 PCFF 力场求 PAN 的生成热，其值随链节数 n 的增加而增大，这与其他高聚物的生成热随链节数 n 的增加而减小是相反的。而以 COMPASS 力场进行计算，则全部高聚物的生成热均随链节数 n 的增加而减小。可见该二种参数化力场对大多数高聚物是共同适用的，但对少数如 PAN(含—CN 基)二者并不一致适用。此外，对 PETN/PS 混合体，两种力场计算所得构型和接触点存在较大差异。因此，如弃去 PAN、PS 及其共聚物 AS，即 $N = 12$，则线性相关如图 8.16(b)所示，$R = 0.995$，SD = 0.323，可见线性相关大为改善。

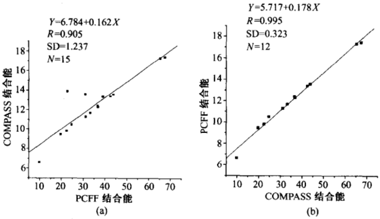


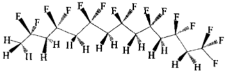
图 8.16　二种力场下计算结合能的相关性

8.7　PETN 与高聚物的(MO)分子间相互作用

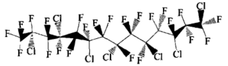
选择三种半经验分子轨道方法(AM1、PM3 和 MNDO),对 PETN、系列高聚物(原子簇)和它们的混合体分别地进行几何全优化计算,寻求能量相对最低构型,获得大量几何参数和电子结构参数。但计算发现,PM3 法优化所得混合体构型中 PETN 的 O—N 酯键断裂,MNDO 法计算所得出的超分子构型中分子间距大于 0.4nm,故本节只报道 AM1 的计算结果。

8.7.1　AM1 优化构型和原子转移电荷

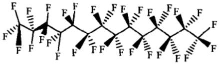
图 8.17 示出 PETN、高聚物及其混合体的 MO-AM1 优化构型、分子间距,并标出分子间主要相互作用原子的转移电荷。



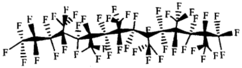
Ⅰ　PVDF



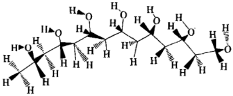
Ⅱ　PCTFE



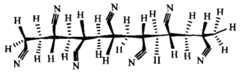
Ⅲ　PTFE



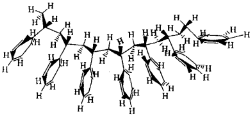
Ⅳ　PPFP



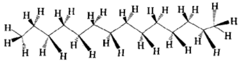
Ⅴ　PVA



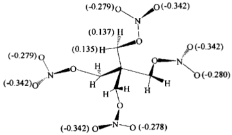
Ⅵ　PAN



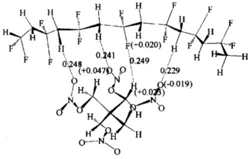
Ⅶ　PS



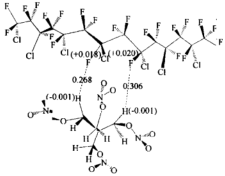
Ⅷ　PE



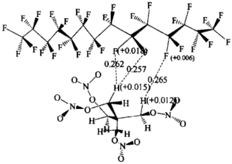
Ⅸ PETN



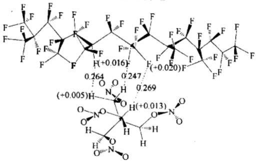
Ⅰ PETN/PVDF



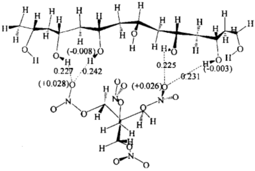
Ⅱ PETN/PCTFE



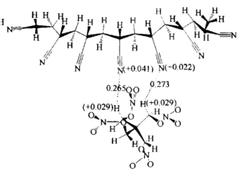
Ⅲ PETN/PTFE



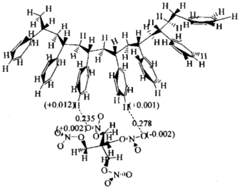
Ⅳ PETN/PPFP



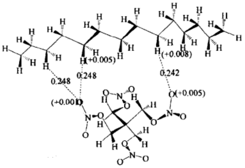
Ⅴ PETN/PVA



Ⅵ PETN/PAN



Ⅶ　PETN/PS



Ⅷ　PETN/PE

图 8.17　PETN、高聚物及其混合体的 AM1 优化构型、分子间距(nm)
和相关原子的转移电荷(e)
(括弧中为转移电荷, + 表示得电子, - 表示失电子)

分析图 8.17 可见, PETN/PVA 混合体中分子间 O—H 键长均在 0.22nm 附近, 氧原子电荷转移数大于 0.02e, 分子间接触点也较多, 因此分子间相互作用较强。相比之下, PETN/PE 混合体中 O—H 键长均大于 0.24nm, 原子电荷转移数小于 0.008e, 分子间接触点也较少, 所以分子间相互作用较弱。

8.7.2　MO-AM1 计算结合能

半经验 MO-AM1 方法求得优化构型下的能量性质列于表 8.7。

表 8.7　PETN 与高聚物相互作用的 AM1 计算能量结果($kJ \cdot mol^{-1}$)①

高聚物	E_{Poly}	E_T	E^D	ΔE^{SCF}	ΔE
PVDF(1)	-3035.71	-3468.26	-47.17	-30.78	-77.95
PCTFE(2)	-4261.02	-4666.58	-25.55	-3.79	-29.34
PTFE(3)	-5841.85	-6245.65	-29.15	-2.03	-31.18
PPFP(4)	-8501.26	-8867.78	-57.67	26.3	-31.37
PVA(5)	-1724.77	-2147.69	-72.41	-21.15	-93.56
PAN(6)	641.28	215.86	-32.55	-23.65	-56.20
PS(7)	591.68	172.17	-42.13	-17.74	-59.87
PE(8)	-416.71	-822.10	-21.93	-3.62	-25.55
F2311(9)					-53.64
F2312(10)					-45.54
F2313(11)					-41.49
F2314(12)					-39.06
F2463(13)					-46.83
F2603(14)					-54.66
AS(15)					-58.03

① $E_{PETN} = -401.77\ kJ \cdot mol^{-1}$、$E_{Poly}$ 为高聚物的能量; E_T 为 PETN 和高聚物混合体的总能量; $\Delta E = \Delta E^{SCF} + \Delta E^{COR} = \Delta E^{SCF} + E^D$, E^D 为色散能。(E^D 由式(1—15)求得)

8.8 PBX 配方设计新途径

通常实际使用的都是混合炸药而不是单体炸药，亦即均为复合高能材料。PBX 即典型的复合材料。复合高能材料的配方设计至今缺少理论指导，基本上都是依赖于经验和大量实验。PBX 配方设计的关键是优选高聚物黏结剂，当前依然处于摸索和依靠大量实验进行筛选的阶段。为此迫切需要基础理论的指导，以便开辟一条配方设计新途径。本节依据 8.2～8.7 节的计算研究结果就此进行讨论。

8.8.1 TATB/高聚物混合体的 MM 与 MO 结合能的相关性

依据表 8.2 和表 8.3 中计算结果，对 2 种 MM 力场(COMPASS 与 PCFF)与 3 种 MO(PM3、AM1、MNDO)方法的计算 TATB/高聚物结合能进行线性回归处理，发现 AM1 与 COMPASS 计算结合能之间线性关系较好，若如先前所分析的摒弃 TATB/PAN(含—CN 基)结合能，当 $N = 13$，则二者的线性相关系数 $R = 0.985$，标准偏差 SD=2.79，如图 8.18(b)所示。PM3、MNDO 与 COMPASS 计算 TATB/高聚物结合能，若舍去 TATB/PVA(含—OH 基)，即以 $N = 13$ 进行线性相关处理，则如图 8.18(a)、(c)所示，即 R 分别为 0.958 和 0.995，SD 分别为 4.06 和 1.59。三种 MO 方法与 PCFF 计算结合能的相关情况有别，若摒弃 TATB/PAN 结合能，则 AM1 与 PCFF 力场计算结合能的线性关系，如图 8.18 (d)所示，$R = 0.963$，SD 仍较大；PM3、MNDO 与 PCFF 力场的计算结果线性关系较差。

8.8.2 HMX/高聚物混合体的 MM 与 MO 结合能的相关性

依据表 8.4～8.6 中数据，对两种 MM 力场和两种 MO 方法求得的 HMX 和系列高聚物(PVDF、PCTFE、PTFE、PPFP、PVA 及其共聚物 F2311、F2312、F2313、F2314、F2463、F2603)的结合能($-\Delta E$)进行线性回归处理，图 8.19 示出所得的线性方程 $Y = b + aX$，线性相关系数 R 和标准偏差 SD。由该图可见，对 $N = 11$，R 均在 0.88 以上，可见，四种方法能给出基本平行一致且线性关系尚可的结果。

8.8.3 PETN/高聚物混合体的 MM 与 MO 结合能的相关性

依据表 8.7 和表 8.8 中计算结果，对两种 MM 力场(COMPASS 与 PCFF)与 MO-AM1 方法的计算 PETN/高聚物结合能进行线性回归处理，发现 AM1 与 COMPASS 计算结合能之间线性关系较好，当 $N = 15$ 时，二者的线性相关系数 $R = 0.955$，标准偏差 SD=0.861，如图 8.20(b)所示。而 AM1 与 PCFF 力场计算

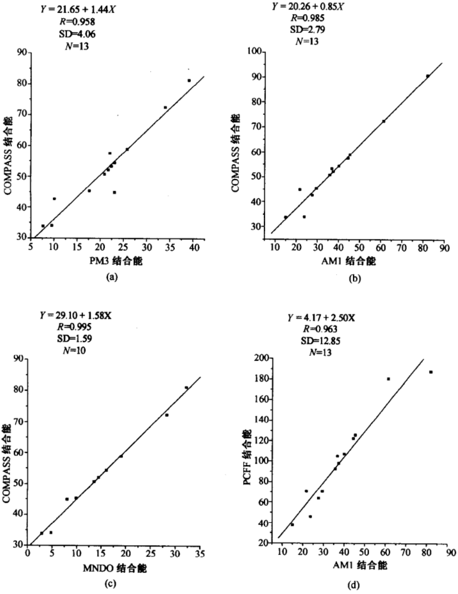


图 8.18　TATB/高聚物混合体的 MM 与 MO 计算结合能的相关性

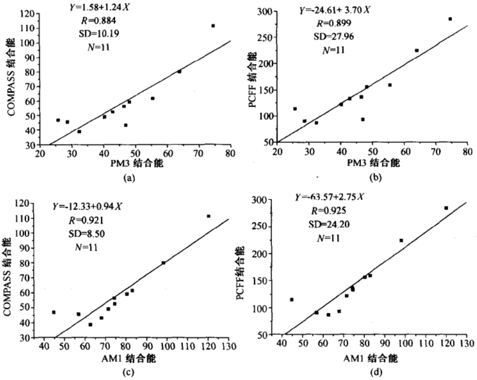


图 8.19　HMX/高聚物混合体的 MM 与 MO 计算结合能的相关性

表 8.8　PETN 与高聚物相互作用的 MM 计算结果(kJ·mol⁻¹)①

高聚物	PCFF				COMPASS			
	E_T	E_{PETN}	E_{Poly}	ΔE	E_T	E_{PETN}	E_{Poly}	ΔE
PVDF(1)	−206.39	114.92	255.97	−65.34	−505.86	−90.35	−398.20	−17.31
PCTFE(2)	112.39	114.19	20.65	−22.45	−183.26	−90.76	−82.51	−9.82
PTFE(3)	108.99	114.25	19.39	−24.65	−227.24	−90.65	−126.09	−10.50
PPFP(4)	−309.43	114.08	−403.81	−19.70	−750.10	−90.73	−649.89	−9.48
PVA(5)	−71.18	115.79	−119.53	−67.44	−270.68	−90.63	−162.63	−17.42
PAN(6)	85.30	114.07	10.33	−39.10	−94.27	−90.03	17.61	−13.37
PS(7)	107.79	114.35	16.27	−22.83	−116.90	−90.46	−12.52	−13.92
PE(8)	76.16	113.92	−28.03	−9.73	−135.33	−90.83	−37.86	−6.64
F2311				−43.89				−13.56
F2312				−36.74				−12.31
F2313				−33.17				−11.69
F2314				−31.02				−11.31
F2463				−36.56				−12.43
F2603				−42.52				−13.39
AS				−30.96				−13.64

①E_T 为 PETN 与高聚物混合体的总能量；E_{PETN}、E_{Poly}分别为 PETN 和高聚物的单点能；$\Delta E = E_T - (E_{PETN} + E_{Poly})$，高聚物代号和编号见表 8.1。(10)～(15)共聚物的 ΔE 由单体加和法则求得。

结合能的线性关系，如图 8.20(a)所示，$R=0.880$，SD 仍较大，线性关系较差。

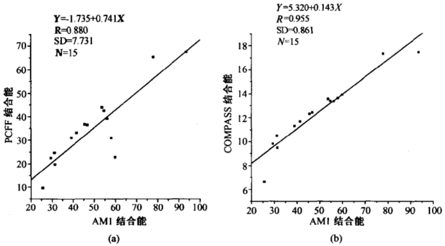


图 8.20　PETN/高聚物混合体的 MM 与 MO 计算结合能的相关性

8.8.4　高聚物黏结剂的优选

综合以上 MM 和 MO 的大量优化计算结果，对高聚物黏结剂的优选，可得如下主要结果和结论：

(1) 尽管基炸药 TATB、HMX 和 PTEN 分别属于硝基、硝胺和硝酸酯类化合物，分别具有共轭、杂环和非环状等结构，尽管待选高聚物和共聚物也是多类型且具结构各异的特性。然而，运用当代分子力学(MM)和半经验分子轨道(MO)方法，采取上述(基炸药＋高聚物)尺寸匹配的原子簇模型，通过细微地全优化几何，寻找能量相对最低、分子间合理接触的构型，对于多数混合体或超分子体系，确能求得平行一致且线性相关的结合能。

(2) 考虑到 MM 力场和近似 MO 法均依赖于经验或半经验参数，求得的结构和能量只有相对比较价值；对于如此复杂的超分子体系和弱相互作用研究，少数偏离于线性或平行关系实属正常。在运用 MM 力场(如 PCFF 和 COMPASS)和近似 MO(如 AM1 或 PM3 等)方法时，应注意优选，对明显不适合的体系应允许摒除。总而言之，“以一把钥匙开一把锁”，优选合适的方法去研究解决各别的问题，效果自然较好，有如文献[48~53]所示。

(3) 可能因 TATB、HMX 和 PETN 中均具硝基(—NO_2)，它们与系列高聚物(原子簇)之间的结合能相对大小很一致，因而导致按结合能大小优选黏结剂的结论非常吻合，这就是说，PVA(聚乙烯醇)、PVDF(偏二氟乙烯)等以及相关共聚物

如 F2311 和 F2603 等应属首选。这反过来也说明,上述对计算方法和模型的选择,以及采用分子间结合能作为优选黏结剂的理论判据是基本适用和正确的。

(4) 推而广之,将 PBX 和其他高能复合材料的配方设计建立在分子间相互作用和超分子结构-性能关系研究的基础上,综合运用当代理论和计算化学方法,通过计算机模拟计算,在进行配方之前,对特定基炸药,首先在多系列各类型高聚物(或其他组份)之中,按求得的结合能大小(或其他性质优劣)进行排序。这种借助预先的理论筛选和建立在分子水平上的理论指导,可增强自觉性,避免盲目配方实验造成的大量人力、物力和财力的损失,减少不安全事故,利于缩短寻求高效黏结剂和制造品优 PBX(或其他复合高能材料)的周期,确实是符合新世纪高科技理念的新途径。

当然,必须强调,品优 PBX 或品优其他复合高能材料,除按结合能大小优选黏结剂外,尚需满足其他多种条件,例如它们应有好的力学性能。所以理论研究有待深入,如对初选结果进行分子动力学(MD)模拟计算,预示随温度和组成而变的力学性质,按递变规律进行比较和复选,应是一种有益的设想。此外,所有理论预示结果最终仍应以配方实践加以检验和确定。优秀的理论工作应力争与实验紧密结合。

参 考 文 献

[1] Gibbs T R, Popolato A. LASL high explosive property data. University of California press, 1980

[2] 孙国祥. 高分子混合炸药. 北京:国防工业出版社, 1984

[3] Dobratz B M, Crawford P C. LLNL explosives handbook-properties of chemical explosives and explosive simulants. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-52997, 1985

[4] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能. 北京:科学出版社, 1989

[5] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药. 北京:兵器工业出版社, 1995

[6] Hoffman D M, Caley L E. Polymer blends as high explosive binders. Polymer Engineering and Science, 1986, 26: 1489~1499

[7] 耿俊峰, 劳允亮. 对高分子塑性耐热炸药的界面化学研究. 北京理工大学学报, 1991, 11: 87~93

[8] Balley A, Bellerby J M, Kinloch S A. The identification of bonding agents for TATB/HTPB polymer bonded explosives. Philos. Trans. R. Lond A, 1992, 339: 321~333

[9] 姚维尚, 戴健吾, 谭惠民. 以偶联技术提高固体推进剂力学性能的研究. 兵工学报(火化工分册), 1994, (2): 11~15

[10] van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interaction in macroscopic systems. Chem. Rev., 1988, 88: 927~941

[11] 徐庆兰. 高聚物黏结炸药包覆过程及黏结机理的初步探讨. 含能材料, 1993, 1: 1~5

[12] 宋华杰, 董海山, 郝莹. TATB、HMX 与氟聚合物的表面能研究. 含能材料, 2000, 8: 104~107

[13] Cumming A S, Leiper G A, Robson E. Molecular modeling as a tool to aid the design of polymer bonded explosives. 24th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1993

[14] 李金山. 高能材料分子间相互作用的量子化学研究. 博士学位论文,南京理工大学,2000

[15] Li Jinshan, Xiao Heming, Dong Haishan, Gao Pin. Fundamental research for the formulation design of

mixed explosives-Intermolecular interaction calculations. Proceeding of 26th International Pyrotechnics Seminar (Nanjing) 1999, 238～245

[16] 李金山，肖鹤鸣，董海山. PBX 的量子化学研究- TATB 与甲烷、聚乙烯的分子间相互作用. 爆炸与冲击，2000，20(3)：221～227

[17] Xiao Heming, Li Jinshan and Dong Haishan, A quantum-chemical study of PBX: intermolecular interactions of TATB with CH_2F_2 and with linear fluorine-containing polymers. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 644～649

[18] 李金山，肖鹤鸣，董海山. TATB 与二氟甲烷以及与聚偏二氟乙烯的分子间相互作用. 化学学报，2001，59：653～658

[19] Pople J A 等著，江元生译. 分子轨道近似方法理论. 北京：科学出版社，1978

[20] Bingham R C, Dewar M J S, Lo D H. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. An improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method. J. Am. Chem. Soc., 1975, 97: 1285

[21] Dewar M J S, Thiel W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99: 4899

[22] Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, Stewart J J P. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107: 3902～3909

[23] Stewart J J P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. J. Comput. Chem., 1989, 10: 209

[24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, Revision A. 7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998

[25] Stewart J J P. Mopac: A semiempirical molecular orbital program, J. Comput-Aided Mol. Des. 1990, 4: 1

[26] Allinger N L. Conformational Analysis. 130. MM_2. A Hydrocarbon Force Field Utilizing V_1 and V_2 Torsional Terms[1,2]. J. Am. Chem. Soc., 1977, 99: 8127

[27] Burket U, Allinger N L. Molecular Mechanics, American Chemical Society, Washington D. C., 1980

[28] 王大喜，李树森，肖鹤鸣. 硝酸酯类分子力学的参数的确定和应用. 化学学报，1992，50：335～341

[29] Wang Daxi, Xiao Heming, Li Shusen. Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Studies of the Hydrolysis of Methyl nitrate and the Solvent Effect. J. Phys. Org. Chem., 1992, 5: 361～366

[30] van Duin A C T, Bass J M A, van de Graaf B. Delft molecular Mechanics: a new approach to hydrocarbon force field inclusion of geometry-dependent charge calculation. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994, 90: 2881～2895

[31] Smirnov K S, van de Graaf B. Consistent implementation of the electronegativity equalization method in molecular mechanics and molecular dynamics. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996, 92: 2469～2474

[32] 贡雪东，肖鹤鸣，Bastiaan Van de Graaf. DELPHI 有机共轭体系 MM 力场的优化和应用. 化学学报，1997，55：440～447

[33] 贡雪东，肖鹤鸣，Erik De vos Burchart, Bastiaan Van de Graaf. 高岭石吸附乙烯和苯的 Dleft 分子力学研究. 分子科学学报，1998，14：149～154

[34] 贡雪东，肖鹤鸣，Erik De vos Burchart, Bastiaan Van de Graaf. 粘土的分子力学力场优化及结构、性能研究. 无机化学学报，1998，14：175～180

[35] 樊建芬. 含能材料热解和感度的 QM 研究，乙烯在沸石中扩散行为的 MD 模拟. 博士学位论文，南京理工大学，2000

[36] Fan Jianfen, Xiao Heming, B van de Graaf, S L Njo. Molecular dynamics simulation of ethene adsorption, polarization and diffusion in three kinds of zeolites. Chin. Sci. Bull., 1999, 44: 598～601

[37] Fan Jianfen, B. van de Graaf, Xiao Heming, S. L. Njo. Molecular dynamics simulation of ethene diffusion in MFI and H[Al]ZSM-5. J. Mol. Struct. (Theochem), 1999, 492: 133～142

[38] Fan Jianfen, Xia Qiying, Gong Xuedong, Xiao Heming. Comparison of ethene diffusion characteristics in H[Al]ZSM-5 at 300K and 400K by molecular dynamics. Chinese J. Chem., 2001, 19: 251～256

[39] Fan Jian-Fen, Xiao Heming, Van De Graaf B., Wang Qiu Xia, Njo S L, Xia Qi Ying. Influences of Bronsted acidic sites in H[Al]ZSM-5 on polarization and electronegativity of ethene studied by molecular dynamics. Chinese J. Chem., 2002, 20: 638～643

[40] Fan Jian-Fen, Xia Qi-ying, Gong Xue-dong, Xiao Heming. The influence of temperature on ethene diffusion in H[Al]ZSM-5 studied by molecular dynamics. Chem. Res. Chinese Univ., 2002, 18: 321～324

[41] Sun H, Rigby D. Polysiloxanes: ab initio force and structural, conformational and thermophysical properties. Spectrochimica Acta A, 1997, 153: 1301～1323

[42] Sun H. COMPASS: An ab Initio Force Field Optimized for Condensed-Phase Applications, Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. J. Phys. Chem. B. 1998, 102: 7338～7364

[43] Sun H, Ren P, Fried J R. The COMPASS Force Field: Parameterization and Validation for Phosphazenes. Comput. Theor. Polymer Sci., 1998, 229～246

[44] Bunte S W, Sun H. Molecular Modeling of Energetic Materials: The Parameterization and Validation of Nitrate Esters in the COMPASS Force Field. J. Phys. Chem. B, 2000, 104: 2477～2489

[45] 肖继军. 环杂硝胺高能化合物和相关混合体的结构-性能研究. 博士学位论文, 南京理工大学, 2003

[46] 肖继军, 张骥, 杨栋, 肖鹤鸣. 环杂硝胺结构和性能的 DFT 比较研究. 化学学报, 2002, 60: 2110～2114

[47] 肖继军, 姬广富, 杨栋, 肖鹤鸣. 环三甲撑三硝胺(RDX)结构和性质的 DFT 研究. 结构化学, 2002, 21: 437～441

[48] Zhang Ji, Xiao Heming, Gong Xuedong. Theoretical studies on heats of formation for polynitrocubanes using the density functional theory B3LYP methods and semiempirical MO methods. J. Phys. Org. Chem., 2001, 14: 583～588

[49] 张骥, 肖鹤鸣, 肖继军, 贡雪东. 多氰基立方烷生成热的 DFT-B3LYP 和半经验 MO 研究. 化学学报, 2001, 59: 1230～1235

[50] 张骥, 肖鹤鸣. 多异氰基立方烷生成热的理论研究——高能量密度材料(HEDM)的寻求. 中国科学(B 辑), 2001, 31(6): 493～498

[51] Xiao Heming, Zhang Ji. Theoretical prediction on heats of formation for polyisocyanocubanes-Looking for typical high energetic density material (HEDM). Science In China (Series B), 2002, 45(1): 21～29

[52] Zhang Ji, Xiao Heming. Computational studies on the infrared vibrational spectra, thermodynamic properties, detonation properties and pyrolysis mechanism of octanitrocubane. J. Chem. Phys., 2002, 116(24): 10674～10683

[53] Zhang Ji, Xiao Ji-Jun, Xiao Heming. Theoretical studies on heats of formation for cubylnitrates using density functional theory B3LYP method and semiempirical MO methods. Int. J. Quantum Chem., 2002, 86(3): 305～312

后　记

南京理工大学今年建校五十周年，我们研究小组以丰硕的学术成果来迎接和庆祝。出版两本书是其中重要内容，一本是《高能化合物的结构和性质》，另一本就是本书。

本书由我与我校“材料物理与化学”后备学科带头人居学海副教授撰写。他在获得北京大学博士学位后到我室从事博士后研究，对高能多聚体、混合体和晶体中的分子间相互作用进行研究，均取得出色的创新性成果。

我要特别感谢我国杰出的含(高)能材料专家、中国工程物理研究院董海山研究员，这些年来，我们通过联合指导博士生开展合作研究，使理论工作与实际需求紧密联系，利于直接为国防和国民经济服务。为此，中国工程物理研究院李金山副研究员和姬广富副研究员，先后在我校攻读并获得博士学位，在对高能气态和高能晶体分子间相互作用理论研究中，分别取得开拓性、创新性成果。

在博士生导师徐振湘教授指导下，肖继军副研究员在我室完成他的博士学位论文；他协助指导谷成刚、方国勇和詹炜同学完成他们的硕士学位论文，在对高聚物黏结炸药(PBX)的分子水平研究中，共同取得创新性、实用性成果。

夏其英同学在完成博士学位论文、谭金芝同学在完成硕士学位论文、徐丽娜同学在攻读硕士学位中，也在高能体系分子间相互作用的研究中取得一定创新性成绩。

本书是上述研究工作的总结。这些研究工作获得国家自然科学基金(20173028)、国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金(10176012)，以及国防科工委基础研究项目的资助，在此一并表示衷心感激！

本书在打印、绘图和校对过程中，得到博士生邱玲同学和闫秀芬同学的大力帮助，顺致谢忱！

由于课题较新、难度较大，加之时间仓促、水平所限，不当之处，在所难免，恳请读者批评指正。

南京理工大学化学系

肖鹤鸣

2003 年 8 月